

Série A : N° 1215
N° d'ordre : 2083

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. GEORGES LAUDE

Assistant de Chimie physique à la Faculté des Sciences de Lille

**PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OXYDATION AMMONIACALE DES PRINCIPES CARBONÉS.
SYNTHÈSES DE L'ACIDE CYANIQUE.**

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

2-NOV-1929

Soutenues le Octobre 1929, devant la Commission d'examen

MM. G. BERTRAND ...	Président.
H. MOUTON	Examineurs.
R. FOSSE...	

SOCIÉTÉ D'ÉDITION DU NORD
ANCIENS ÉTABLISSEMENTS O. MARQUANT
Lille, 28, Rue Alphonse-Mercier, 28, Lille

1929

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. GEORGES LAUDE

Assistant de Chimie physique à la Faculté des Sciences de Lille

PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OXYDATION AMMONIALE DES PRINCIPES CARBONÉS.
SYNTHÈSES DE L'ACIDE CYANIQUE.

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

2-NOV 1929

Soutenues le Octobre 1929, devant la Commission d'examen

MM. G. BERTRAND ...	Président.
H. MOUTON }	Examineurs.
R. FOSSE... }	

SOCIÉTÉ D'ÉDITION DU NORD
ANCIENS ÉTABLISSEMENTS O. MARQUANT
Lille, 28, Rue Alphonse-Mercier, 28, Lille

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyens honoraires. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs hono-
raires
 A. JOANNIS.
 H. LE CHATELIER.
 H. LEBESGUE.
 A. FERNBACH.
 A. LEDUC.
 R. DONGIER.
 E. HÉROUARD.

Émile PICARD. Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 G. KENIGS. Mécanique physique et expérimentale.
 E. GOURSAT. Calcul différentiel et calcul intégral.
 P. JANET. Électrotechnique générale.
 F. WALLERANT. Minéralogie.
 P. PAINLEVÉ. Mécanique analytique et mécanique céleste.
 Gabriel BERTRAND. Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE. Physique générale et radioactivité.
 M. CAULLERY. Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 G. URBAIN. Chimie générale.
 Émile BOREL. Calcul des probabilités et Physique mathématique.
 L. MARCHIS. Aviation.
 Jean PERRIN. Chimie physique.
 Rémy PERRIER. Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 H. ABRAHAM. Physique.
 M. MOLLIARD. Physiologie végétale.
 E. CARTAN. Géométrie supérieure.
 L. LAPICQUE. Physiologie générale.
 E. VESSIOT. Théorie des fonctions et théorie des transformations.
 A. COTTON. Physique générale.
 J. DRACH. Application de l'analyse à la géométrie.
 Charles FABRY. Physique.
 Charles PÉREZ. Zoologie.
 Léon BERTRAND. Géologie structurale et géologie appliquée.
 R. LESPIEAU. Théories chimiques.
 E. RABAUD. Biologie expérimentale.
 P. PORTIER. Physiologie comparée.
 É. BLAISE. Chimie organique.
 P.-A. DANGEARD. Botanique.
 Paul MONTEL. Mécanique rationnelle.
 P. WINTREBERT. Anatomie et histologie comparées.
 O. DUBOSQ. Biologie maritime.
 G. JULIA. Mathématiques générales.
 A. MAILHE. Étude des combustibles.
 L. LUTAUD. Géographie physique et géologie dynamique.
 Eugène BLOCH. Physique théorique et physique céleste.
 Henri VILLAT. Mécanique des fluides et applications.
 Ch. JACOB. Géologie.
 P. PASCAL. Chimie minérale.
 Léon BRILLOUIN. Théories physiques.
 V. AUGER. Chimie appliquée.
 N. Astronomie.

Professeurs . . .



E. PÉCHARD. Chimie (Enseig^t P. C. N.)
 M. GUICHARD. Chimie minérale.
 A. GUILLET. Physique.
 G. MAUGUIN. Minéralogie.
 L. BLARINGHEM. Botanique.
 A. MICHEL-LÉVY. Pétrographie.
 A. DEREIMS. Géologie.
 A. DENJOY. Calcul différentiel et intégral.
 H. BÉNARD. Physique (P. C. N.).
 E. DARMOIS. Physique.
 G. BRUHAT. Physique.
 H. MOUTON. Chimie physique.

L. JOLEAUD. Paléontologie.
 M. JAVILLIER. Chimie biologique.
 A. DUFOUR. Physique (P. C. N.).
 F. PICARD. Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 ROBERT-LÉVY. Zoologie.
 L. DUNOYER. Optique appliquée.
 A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
 A. DEBIERNE. Radioactivité
 M. FRÉCHET. Calcul des probabilités et Physiques mathématiques.

Secrétaire A. PACAUD.

A LA MÉMOIRE DE MA FEMME

En souvenir de notre vie commune et de
l'intérêt qu'elle portait à ce travail.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE
MONSIEUR GABRIEL BERTRAND

Membre de l'Institut et de l'Académie d'Agriculture
Professeur à la Sorbonne et à l'Institut Pasteur

Respectueux hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551831_0021

A MON MAITRE
MONSIEUR RICHARD FOSSE

Professeur de Chimie appliquée aux corps organiques
au Muséum National d'Histoire naturelle

Qu'il veuille bien accepter l'hommage de
notre reconnaissance pour le goût de la
chimie organique qu'il a su nous donner et
les bons conseils qu'il nous a toujours pro-
digués. Que ce travail soit un gage du
respectueux attachement que nous lui con-
servons.

Contribution
à
l'étude de l'oxydation ammoniacale
des principes carbonés

Synthèses de l'acide cyanique

INTRODUCTION

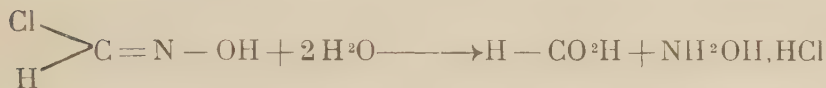
Les dérivés de l'imide de l'acide carbonique ou carbi-
mide $O = C = NH$ sont connus depuis longtemps sous le
nom de cyanates.

A un corps de composition $CONH$ on peut attribuer les
trois formules de constitution suivantes :



La première formule $C = N - OH$ est celle de l'*acide
fulminique* dont les sels, les fulminates ont des propriétés
très différentes des cyanates.

Cet acide subit l'hydrolyse à chaud suivant la réaction



On peut donc considérer l'acide fulminique comme
l'oxime de l'oxyde de carbone.

La deuxième formule $O = C = NH$, imide de l'acide
carbonique, connue depuis longtemps, est désignée sou-
vent par abréviation sous le nom d'*acide cyanique*.

Nous devrions toujours l'appeler *acide isocyanique*, le
nom d'acide cyanique devant être réservé à la troisième
formule $N \equiv C - OH$ qui seule renferme le radical cyano-
gène $-C \equiv N$.

L'acide cyanique vrai $N \equiv C - OH$ n'est pas connu à

(1) Beritche, t. 28 p., 2466 et Lieb. Ann. Ch., t. 287, p. 265.

l'état de liberté et il n'est pas sûr que ses éthers aient été préparés par Cloez.

On sait que les cyanates se forment facilement par oxydation des cyanures, ou par l'action des bases sur le chlorure de cyanogène. *Mais leur obtention par oxydation des composés organiques, autres que les cyanures était considérée comme irréalisable.*

Toutes les tentatives faites pour obtenir l'acide cyanique dans ces conditions n'avaient conduit qu'à des résultats négatifs.

Selon Gorup Besanez, cité par Dreschel (1), il n'existe pas de preuves de la formation de l'acide cyanique aux dépens de substances organiques par oxydation.

Halsey (2) voulant obtenir l'acide cyanique par oxydation du glycocolle, de l'acide oxamique et de la formiamide, avait conclu à sa non formation.

De même Eppinger (3) n'avait pu caractériser l'acide cyanique en oxydant le glycocolle.

Il était ainsi admis dans la littérature chimique qu'on ne pouvait faire d'acide cyanique par oxydation ammoniacale des composés organiques.

M. R. Fosse (4) en cherchant l'origine de l'urée formée par oxydation des principes carbonés, a démontré que les protides, les acides aminés, la glycérine, les glucides (glucose, lévulose, saccharose), l'aldéhyde formique, engendrent l'acide cyanique par oxydation en présence d'ammoniaque.

L'acide cyanique a ensuite été obtenu par M. R. Fosse

(1) DRESCHER, Journ. für prakt. Chemie, 1880, 22, p. 476.

(2) HALSEY, Zeitsch. für phys. Chemie, 1898, 25, p. 323.

(3) EPPINGER, Beiträge Zu chim. Phys. u. Path, 6, 1905 ; Chim. Centralb, 1905, 2, 156.

(4) R. FOSSE, Annales de l'Inst. Pasteur, t. XXXIV, N° 10, octobre 1920.

et nous-même en oxydant en présence d'ammoniaque plusieurs représentants des fonctions oxygénées et des fonctions azotées (1).

Par une étude méthodique et systématique de l'oxydation ammoniacale des principes carbonés, nous nous proposons de chercher si cette formation de l'acide cyanique est une réaction générale de la chimie organique.

Nous voulons aussi comparer tous les résultats obtenus dans le but de chercher à mettre en évidence un processus de formation de la carbimide.

Nous étudierons d'abord, séparément et successivement, les facteurs intervenant dans la transposition moléculaire du cyanate d'ammonium en urée en vue de déterminer les conditions les meilleures pour une transformation intégrale de l'acide cyanique en carbamide.

Nous en ferons une application au dosage de l'acide cyanique dans un cyanate commercial.

Tels sont les buts que nous nous sommes proposés dans ce travail. Si nous avons réussi dans notre entreprise, c'est grâce à la méthode d'analyse de l'urée de notre Maître, M. le Professeur R. Fosse, et aux bons conseils qu'il nous a toujours prodigués.

Que M. le Professeur R. Fosse veuille bien trouver ici l'hommage de notre reconnaissance et de notre profond et respectueux attachement.

Je présente mes bien sincères remerciements à M. H. Pariselle, Professeur de Chimie physique et organique à la Faculté des Sciences de Lille, Directeur du Laboratoire

(1) R. FOSSE et G. LAUDE, Comptes rendus, t. 172, 1921, p. 684.
R. FOSSE et G. LAUDE, Comptes rendus, t. 172, 1921, p. 1240.
R. FOSSE et G. LAUDE, Comptes rendus, t. 173, 1921, p. 318.

National des Matières grasses, pour l'intérêt qu'il nous a témoigné et les moyens qu'il a mis à notre entière disposition dans ses services de la Faculté.

Que M. le Professeur Gabriel Bertrand, membre de l'Institut, et M. le Professeur H. Mouton veuillent bien nous autoriser à leur présenter nos remerciements très respectueux pour l'honneur qu'ils nous ont fait d'être nos juges, et à leur offrir l'hommage de notre profond respect.

PREMIÈRE PARTIE

Analyse qualitative et quantitative de l'acide cyanique

L'acide cyanique peut être recherché qualitativement et quantitativement à l'aide des réactions colorées micro-chimiques et par transformation en urée dont le dosage à l'état de dioxanthylurée, d'une grande sensibilité, permet de nier ou d'affirmer l'existence de la carbimide.

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE QUALITATIVE DE L'ACIDE CYANIQUE

Caractérisation de l'acide cyanique par la réaction du cobalticyanate de potassium

Cette réaction indiquée par Blomstrand (1) est d'une grande sensibilité. L'acétate de cobalt colore les solutions de cyanate de potassium en bleu d'azur par suite de la formation du cyanate cobalti-potassique $\text{Co}(\text{CNO})_4\text{K}^2$ que Blomstrand obtenait à l'état de cristaux quadratiques bleu d'azur. Ce corps se dissout facilement dans l'eau en donnant une coloration bleue.

L'emploi d'une grande quantité d'eau fait disparaître la couleur bleue par suite de la décomposition du cyanate double.



Une addition de cyanate de potasse à la solution décolorée provoque la réapparition de la coloration, d'après la loi d'action de masse.

Un résultat analogue est obtenu par addition d'alcool.

M. R. Fosse (2) a donné à cette réaction une sensibilité beaucoup plus grande en opérant non plus sur la solution

(1) BLOMSTRAND, Journal für prakt, Chemie (2), 13, 206.

(2) FOSSE (Annales de l'Inst. Pasteur), t. XXXIV, N° 10, octobre 1920.

de cyanate, mais sur le cyanate non dissous et en a fait une véritable réaction microchimique.

Dans une petite capsule de porcelaine on broye du cyanate d'argent, de l'acétate de cobalt et du chlorure de potassium cristallisé respectivement à la dose de 0 gr. 001. Une magnifique coloration bleue apparaît, elle disparaît par addition d'une goutte d'eau pour réapparaître au contact de l'alcool. Cette réaction est tellement sensible qu'on peut la réaliser avec une très grande netteté en opérant non plus sur des doses de 0 gr. 001, mais sur une fraction aussi petite que possible de milligramme.

Il fait remarquer que cette coloration bleue obtenue avec les sels de cobalt n'est pas spécifique des cyanates, mais qu'elle se produit aussi avec les sulfocyanures alcalins.

On sait en effet que si on traite une solution contenant un sulfocyanure alcalin par un peu de sel de cobalt et qu'on agite avec un mélange d'alcool amylique et d'éther, la couche surnageante, alcool et éther se colore en bleu d'azur par suite de la formation d'un cobaltosulfocyanure.



Nous avons constaté que cette réaction se produit avec beaucoup plus de netteté par voie sèche, en triturant une trace de sulfocyanure avec une trace d'acétate de cobalt.

L'obtention de la coloration bleue ne pourra pas être imputée à la présence du sulfocyanure puisque dans nos expériences, il ne se forme pas de dérivés sulfurés et que d'autre part le cyanure qui se forme est aussitôt transformé en cyanate par oxydation.

La réaction de Blomstrand constitue donc dans nos recherches une véritable réaction spécifique des cyanates.

Caractérisation de l'acide cyanique par la formation de l'oxylurée

Dresler et Stein (1) en faisant réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur le cyanate de potassium découvrirent l'hydroxylurée $\text{HO} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}^2$ qui se colore en bleu sous l'influence du perchlorure de fer.

Pour produire cette réaction, il suffit d'agiter le cyanate avec la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, puis d'ajouter quelques gouttes de perchlorure de fer. On voit se développer la coloration bleu violet.

M. R. Fosse (2) a rendu cette réaction beaucoup plus sensible en opérant non plus sur la solution de cyanate mais sur le cyanate d'argent et le chlorhydrate d'hydroxylamine non dissous et mouillant la mixture d'une goutte de perchlorure de fer dilué.

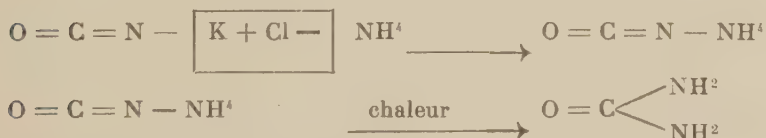
Caractérisation de l'acide cyanique par la formation d'urée

L'acide cyanique peut encore être caractérisé d'une manière précise même à l'état de trace par sa transformation en urée (3).

Cette méthode est basée sur la réaction de Woehler.



Il suffit de chauffer le cyanate avec du chlorure d'ammonium pour provoquer la transformation en urée.



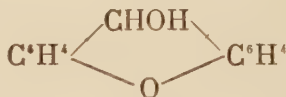
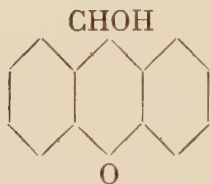
(1) DRESLER et STEIN, Liebigs Annales, 150, 242.

(2) R. FOSSE (Annales de l'Inst. Pasteur), t. XXXIV, N° 10, octobre 1920.

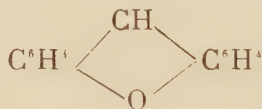
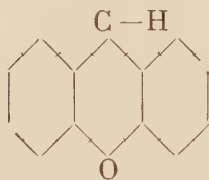
(3) R. FOSSE, Comptes rendus, t. 171, 1920, p. 635.

Cette identification de l'acide cyanique par l'urée, même à l'état de traces, a été rendue possible, grâce aux travaux de M. Fosse (1) sur le xanthidrol et sa combinaison avec l'urée.

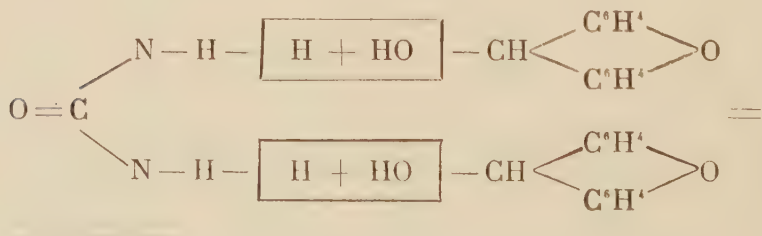
On sait que deux molécules de xanthidrol, alcool de la série hétérocyclique, de formule



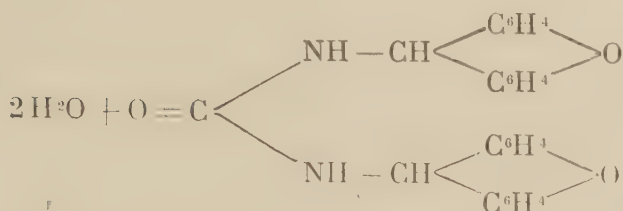
s'unissent à une molécule d'urée pour donner, par élimination de deux molécules d'eau, un dérivé formé par remplacement d'un H de chacun des deux groupements NH^2 de l'urée par le radical xanthyl.



Le corps obtenu est la dixanthylurée et la réaction se fait suivant le schéma suivant :



(1) R. FOSSE, Comptes rendus Académie des Sciences, 1907, 145, l'Urée, 1928, Presses Universitaires, Paris.

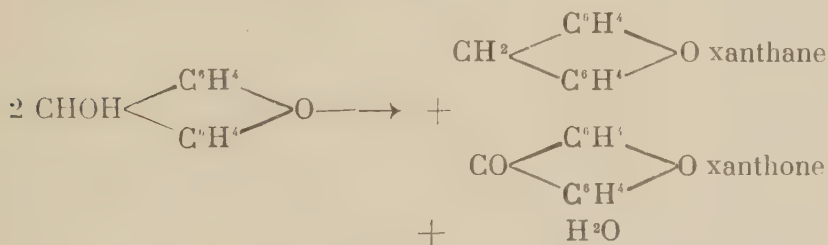


Une solution alcoolique des deux corps, urée et xanthydrol, reste limpide très longtemps ; mais en solution acétique, la condensation se fait très rapidement et en opérant à une concentration convenable, la précipitation est quantitative. Le précipité obtenu est alors cristallisé et pur à l'analyse.

Ces proportions de xanthydrol, d'alcool, d'acide acétique et d'eau ont été choisies de telle sorte, que leur mélange *sans urée* conserve une *limpidité parfaite* pendant douze heures au minimum.

Dans ces conditions de précipitation, les produits qui proviennent de l'altération du xanthydrol : le xanthane et la xanthone demeurent en solution.

Ces produits de destruction du xanthydrol se forment suivant la réaction suivante :



Cette réaction commence dès l'entrée du xanthydrol en milieu acétique, mais cette vitesse de décomposition étant *très lente* vis-à-vis de la *vitesse de condensation* du xanthydrol avec l'urée et les produits formés xanthane et xanthone étant solubles dans les milieux de réaction, le dosage est d'une grande sensibilité.

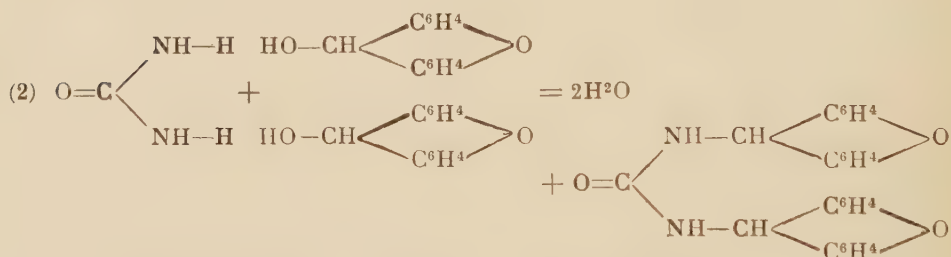
CHAPITRE II

ANALYSE QUANTITATIVE DE L'ACIDE CYANIQUE

1. La réaction de Woehler :



et la réaction de M. R. Fosse :



doivent permettre le dosage de l'acide cyanique.

2. La réaction (2) est intégrale et la xanthylurée obtenue est d'une grande pureté lorsqu'on opère dans les conditions déterminées par l'auteur de la méthode du dosage de l'urée par le xanthidrol (1).

La réaction (1) aux dépens du cyanate d'ammonium pur dans l'eau pure n'est pas intégrale sous l'influence des facteurs temps et température. Pour être complète, la transposition moléculaire du cyanate d'ammonium en urée doit être effectuée en milieu ammoniacal.

(1) R. FOSSE, Comptes rendus Académie des Sciences, 1907, 145.

C'est ainsi que M. R. Fosse (1), en faisant réagir le cyanate d'argent sur le chlorure d'ammonium, trouve les résultats suivants après une heure de chauffage vers 90-92° :

	Urée pour 100 gr. de cyanate d'argent	
	trouvé	théorie
Milieu aqueux	34,4 à 35,51	40
Milieu ammoniacal . .	38,81 à 40 (suivant les expériences)	40

3. Nous avons repris ces expériences dans le but de déterminer la concentration en ammoniaque pour laquelle on obtenait une isomérisation complète du cyanate d'ammonium en urée.

Nous avons songé, pour simplifier les manipulations, à opérer sur du cyanate de potasse. Mais ce corps est très difficile à obtenir à l'état pur. La méthode de purification par l'alcool à 80°, bouillant, souvent préconisée (2) ne nous ayant pas donné de bons résultats, nous sommes partis du cyanate d'argent, obtenu par double décomposition entre le cyanate de potasse et l'azotate d'argent.



Ce sel d'argent peut être obtenu dans un grand état de pureté par la méthode de M. R. Fosse (3).

La technique de l'auteur est la suivante :

Le cyanate d'argent que l'on veut purifier est traité quelques minutes par l'eau bouillante. On filtre pour séparer

(1) R. FOSSE, L'urée, Les Presses Universitaires de France.

(2) BERICHT, 23, 1224.

(3) R. FOSSE, Annales de l'Institut Pasteur, t. XXXIV, N° 10, octobre 1920.

l'insoluble formé par les impuretés ou l'excès non dissous. Le filtrat laisse apparaître par refroidissement des petits cristaux très caractéristiques et généralement purs après une seule cristallisation.

4. Nos conditions expérimentales sont les suivantes :

0 gr. 0738 de cyanate d'argent pur et un léger excès de NH_4Cl sont introduits dans une petite fiole à bec. On y verse 40 c.c. d'ammoniaque sensiblement binormale.

La fiole, surmontée d'un long tube servant de réfrigérant, lestée d'un collier de plomb, est plongée pendant une heure dans un bain de glycérine réglé vers 90-92°.

Après ce temps, on acétifie le milieu réactionnel et recueille sur creuset de Gooch taré le précipité de chlorure d'argent formé.

Le filtrat et eaux de lavage sont recueillis et complétés à 100 c.c. sur une partie desquels on dose l'urée.

AgCl recueilli	Ag pour 100 gr. de cyanate	
	trouvé	théorie
0.0705	71.90	72

Xanthylurée pour 20 c.c.	Urée pour 100 gr. de cyanate d'argent	
	trouvé	théorie
0.0413	39.97	40

L'isomérisation du cyanate d'ammonium en urée est donc totale dans nos conditions expérimentales.

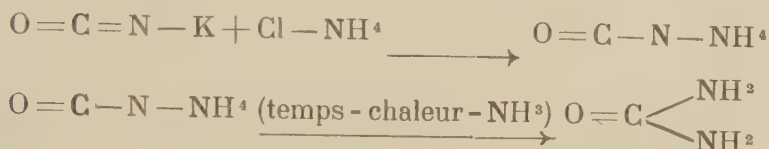
APPLICATION

Détermination de la quantité de cyanate pur contenue dans un cyanate commercial

On sait que le cyanate de potasse n'est jamais pur et qu'en outre du cyanure qu'il peut renfermer, il contient toujours du carbonate de potasse. Les différents échantillons que nous avons examinés et qui nous étaient présentés comme purs renfermaient du carbonate en quantité importante.

La détermination du pourcentage de corps pur contenu dans un échantillon commercial peut se faire facilement et rapidement grâce à un dosage d'urée.

Nous avons, en effet :



On dissout 0 gr. 6 à 1 gr. de cyanate de potasse dans un litre d'ammoniaque 2 N.

A des prises d'essai de 10 c.c. de cette solution on ajoute un excès de NH^4Cl puis les abandonne une heure au bain-marie réglé vers 90-92°.

L'urée est ensuite dosée dans ces solutions par la méthode classique.

Résultats expérimentaux : Solution de cyanate de potasse 1 gr. par litre.

Xanthylurée pour 10 c.c.	CONK pour 100 gr. de matières
0.0392	
0.0393	75 gr. 79

Nous allons chercher à vérifier ce résultat par un dosage d'azote selon la méthode de Kjeldhal.

Notre cyanate ne renfermant pas de cyanure, l'azote devra vraisemblablement provenir du cyanate.

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal).

1. Substance : 0.2886.

NH³ dégagé correspond à 13 c.c. 7 de solution titrée
sulfurique $\frac{N}{5}$

N % 13,29

CONK % 76,90

2. Substance : 0.2865.

NH³ dégagé correspond à 13 c.c. 5 de solution titrée
sulfurique $\frac{N}{5}$

N % 13,19

CONK % 76,33

3. Substance : 0.297.

NH³ dégagé correspond à 14 c.c. de solution titrée
sulfurique $\frac{N}{5}$

N % 13,19

CONK % 76,36

Moyenne des résultats : 76.53.

Nous obtenons donc :

CONK % 76,53 d'après la méthode de Kjeldhal.

CONK % 75,79 par la méthode de dosage de cyanate à
l'état d'urée

donc résultats identiques aux erreurs d'expériences près.

REMARQUE :

Nous avons trouvé en dosant le cyanate de potasse par sa conversion en urée dans les conditions : température 90-92°, temps, une heure, milieu ammoniacal

CONK % 75,79

Le même dosage effectué dans les mêmes conditions,
mais en milieu aqueux, donne

CONK % 72,32

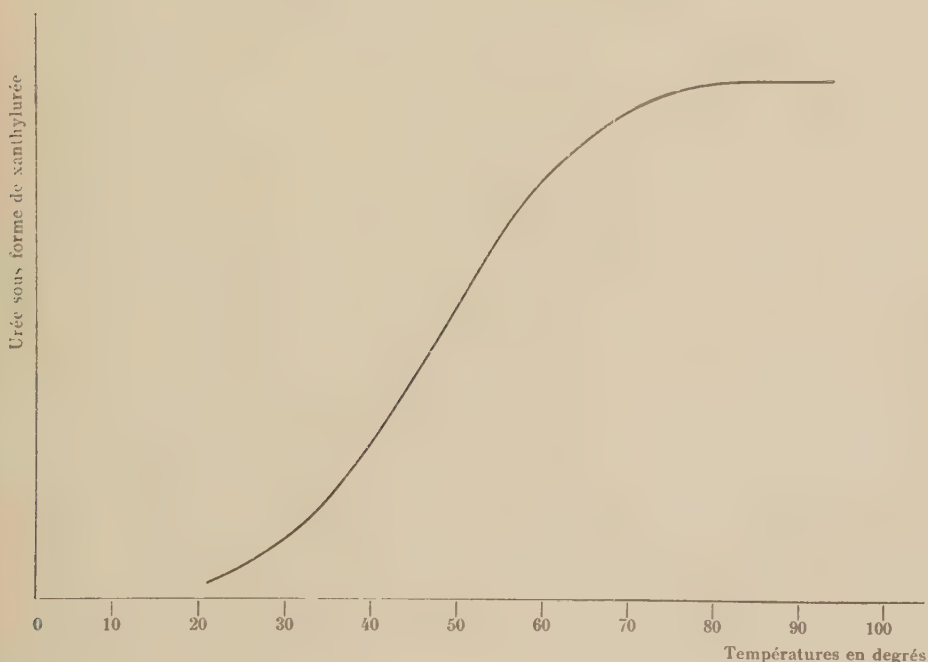
Ce déficit peut s'expliquer non pas tant par une transformation incomplète du cyanate d'ammonium en urée, mais par une reversibilité de la réaction, puisqu'une solution d'urée chauffée vers 100° est transformée partiellement (4 à 5 %) en isocyanate d'ammonium (1), ou par décomposition du cyanate d'ammonium en CO_2 et NH_3 .

L'ammoniaque empêcherait cette reversibilité ou cette hydrolyse.

Influence de trois facteurs : temps, température, ammoniaque

A. — Influence de la température

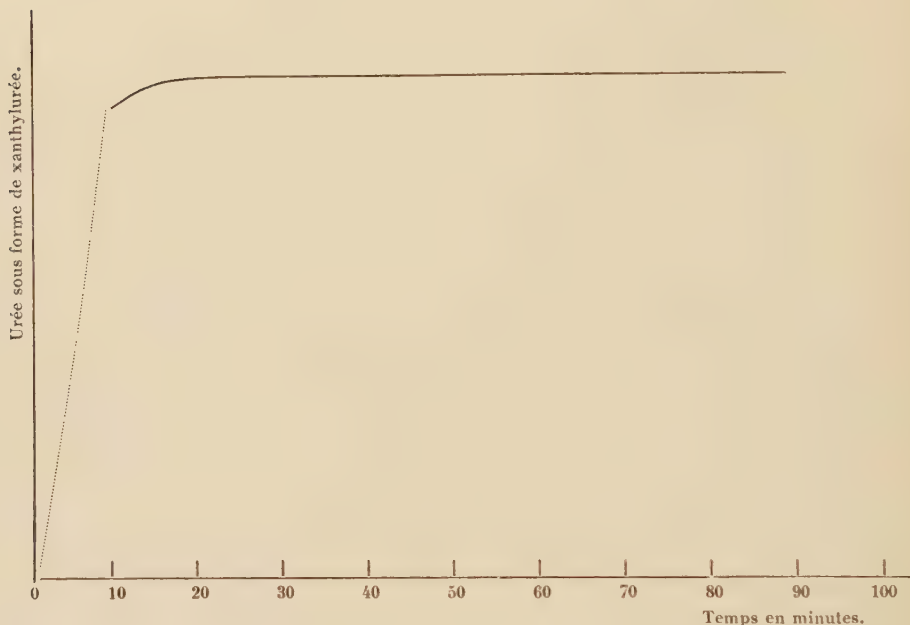
La courbe ci-dessous représente l'allure générale de l'isomérisation du cyanate d'ammonium en urée sous l'influence de chaleur pour un temps donné de une heure.



(1) WALKER et HAMBLY, Ber 29, R 264.

B. — *Influence du temps*

La courbe ci-dessous représente l'allure générale de l'isomérisation du cyanate d'ammonium en urée sous l'influence du temps à la température de 90°.



La température la plus favorable à la transposition du cyanate d'ammonium en urée est de l'ordre de 90°.

Pour un temps de chauffe suffisant, à cette température, le rendement obtenu est maximum mais jamais intégral en opérant en milieu aqueux.

C. — *Influence de l'ammoniaque*

Sous l'influence de l'ammoniaque, la transformation du cyanate d'ammonium en urée est rapide et intégrale.

Un temps de chauffage de 10 à 15 minutes est suffisant pour produire la transformation complète.

Nous avons en effet, en opérant sur 10 c.c. d'une solution de cyanate de potasse, obtenu les résultats suivants :

Xanthylurée après isomérisation pendant	Xanthylurée après isomérisation pendant
15 minutes	60 minutes
—	—
0 gr. 0315	0 gr. 0315
0 gr. 0315	0 gr. 0316
0 gr. 0317	0 gr. 0315
0 gr. 0314	0 gr. 0315

La courbe représentative du phénomène a donc l'allure suivante :



La concentration de 2 molécules d'ammoniaque par litre ne représente pas la concentration rigoureusement nécessaire pour obtenir un résultat quantitatif en urée.

Nous avons obtenu des résultats aussi bons en opérant au sein d'une liqueur ammoniacale normale.

Pratiquement, il suffira d'opérer en solution ammoniacale de concentration comprise entre N et 2 N par exemple.

Nous pourrions étudier d'une façon méthodique l'influence de la concentration en ammoniaque sur l'isomérisation du cyanate d'ammonium, mais cette étude s'écartant un peu du but que nous nous sommes proposés nous la réserverons pour un travail ultérieur.

Durée de la condensation du xanthidrol et de l'urée en présence d'ammoniaque

M. R. Fosse a signalé le retard apporté par l'ammoniaque, ainsi du reste que par d'autres corps minéraux ou organiques à la condensation du xanthidrol et de l'urée.

Au bout d'un temps suffisamment long, le précipité de xanthylurée est complet cependant.

Opérant sur une solution ammoniacale deux fois normale d'urée renfermant 0 gr. 5 de ce corps par litre, nous avons trouvé les résultats suivants :

Durée de la condensation	Xanthylurée	Urée par litre	
		trouvé	théorie
1 heure	0.014	0.400	0.5
2 heures	0.0164	0.468	0.5
3 heures	0.0168	0.48	0.5
4 heures	0.017	0.5	0.5
12 heures	0.017	0.5	0.5

La précipitation est donc complète après quatre heures de condensation. Mais l'on peut prolonger sans inconvénient cette durée pendant une douzaine d'heures.

Après ce temps le résultat est toujours quantitatif et la xanthylurée recueillie se révèle très pure à l'analyse, ainsi que le témoigne le dosage d'azote suivant :

Dosage d'azote (méthode de Kjeldhal).

Substance : 0.310.

NH³ dégagé : correspond à 14 c.c. 8 de solution titrée sulfurique N

10

	trouvé	théorie
N %	6.68	6.66



DEUXIÈME PARTIE

**Oxydation ammoniacale
des composés organiques**

Synthèses de l'acide cyanique

CHAPITRE PREMIER

PROCÉDÉ D'OXYDATION AMMONIACALE DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Le corps soumis à l'oxydation est introduit dans une solution concentrée d'ammoniaque (22° Baumé environ). On peut opérer dans une fiole conique à bec, munie d'un long tube servant de réfrigérant, ou même simplement dans un large tube à essais dans lequel plonge un thermomètre servant en même temps d'agitateur.

L'oxydant est un permanganate, soit de potassium, de sodium, de calcium, de baryum ou même de zinc.

Ce réactif employé à *haute dose* est finement pulvérisé, afin de produire une réaction plus complète.

Pour l'oxydation des gaz, nous avons eu recours à une solution de permanganate, d'où la nécessité de s'adresser à un oxydant très soluble.

La dose de permanganate est introduite suivant les cas, en une seule fois ou par fraction.

L'oxydation se manifeste par une décoloration du sel et formation d'un dépôt de bioxyde de manganèse, par un bruissement particulier, perceptible à l'oreille et aussi généralement par un échauffement du milieu réactionnel, ce qui nécessite alors un refroidissement de la masse, dans le but de modérer la réaction et d'empêcher une transformation éventuelle du cyanate formé en urée.

Parfois au contraire, avec les corps peu oxydables, la décoloration attendue, signe de l'oxydation, ne se produit pas et il est nécessaire de chauffer pour déclancher et même entretenir la réaction.

Le chauffage est parfois inopérant, et nous avons été obligés de recourir dans bien des cas à l'influence catalytique. Le cuivre pulvérulent nous a donné d'excellents résultats. D'autres métaux ou oxydes se sont aussi montrés très actifs.

Ces catalyseurs employés avec des corps dont l'oxydation est aisée, ont accru le rendement en acide cyanique.

Nous avons opéré sur des doses de corps organiques ne dépassant pas le gramme et même souvent sur des fractions de gramme ou de centimètre cube.

L'oxydation nécessite un temps très variable. Elle peut être réalisée en un temps très court (15 minutes par exemple), mais aussi parfois il est nécessaire de prolonger le contact pendant une ou plusieurs journées.

Généralement, un excès de permanganate a été introduit dans le milieu réactionnel et il est nécessaire de le détruire, soit par une nouvelle addition d'ammoniacque qui passera à l'état de nitrate, soit par addition de chlorure d'ammonium qui transformera l'excès de permanganate en permanganate d'ammonium d'une décomposition extrêmement facile. Ce deuxième procédé présente l'inconvénient de gêner ultérieurement l'isolement du cyanate d'argent par suite de la formation de chlorure d'argent lorsqu'on ajoute le nitrate d'argent.

Le permanganate étant complètement détruit, la solution est essorée, la liqueur limpide obtenue introduite dans une fiole jaugée et le volume complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Identification et dosage de l'acide cyanique dans la liqueur d'oxydation

Une partie de cette liqueur servira à la recherche et au dosage de l'acide cyanique par transformation en urée de la carbimide qu'elle peut contenir.

L'autre partie servira à former le sel d'argent de l'acide cyanique.

Le cyanate d'argent est formé par addition de nitrate d'argent dans la liqueur d'oxydation toujours un peu ammoniacale, d'où on le précipite par neutralisation avec l'acide nitrique dilué au 1/5.

L'analyse a montré que le cyanate recueilli était toujours très impur. Les différents procédés (abandon d'une solution ammoniacale de cyanate d'argent sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique — traitement du cyanate d'argent par de l'eau faiblement ammoniacale) proposés par Woehler ou d'autres auteurs pour purifier le cyanate d'argent n'ont donné que de mauvais résultats.

M. R. Fosse (1) propose l'emploi de l'eau pure et de la chaleur pour obtenir le cyanate d'argent à l'état de pureté.

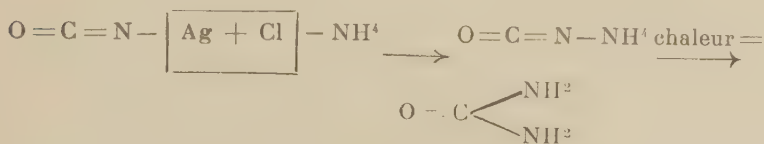
Selon la technique de l'auteur, le précipité impur produit par neutralisation avec l'acide nitrique, après addition de nitrate d'argent est essoré, lavé, puis traité par de l'eau bouillante. Le filtrat laisse apparaître par refroidissement des petits cristaux blancs, caractéristiques au microscope, et généralement purs après une seule cristallisation.

L'identification du sel d'argent ainsi obtenu et purifié peut se faire par deux procédés :

A. — *Par formation d'urée aux dépens de ce sel d'argent.*

Ce mode d'identification est basé sur les deux expériences suivantes :

a) Chauffage du cyanate d'argent avec du chlorure d'ammonium pour sa transformation en urée suivant la réaction.



b) Impossibilité de produire la réaction précédente par chauffage préalable du sel argentique avec l'acide azotique.

(1) R. FOSSE, Annales de l'Institut Pasteur, XXXIV, N° 10, octobre 1920.

Ces deux réactions faites simultanément démontrent par la formation d'urée dans le premier cas, par sa non formation dans le deuxième cas, l'existence de l'acide cyanique dans la liqueur d'oxydation.

B. — *Par les réactions colorées du cobalti-cyanate de potasse et de l'hydroxylurée.*

Ces deux réactions colorées du cobalti-cyanate de potassium et de l'hydroxylurée dont nous avons parlé dans la première partie du travail, possèdent, ainsi que nous l'avons dit, une plus grande sensibilité lorsqu'elles sont effectuées par le cyanate non dissous.

Il est donc nécessaire de transformer le cyanate dissous dans nos liqueurs d'oxydation en cyanate insoluble. Nous le transformons en cyanate d'argent en appliquant la technique exposée dans le paragraphe précédent.

Pratiquement, il nous a paru superflu de démontrer l'existence de l'acide *cyanique* par la formation ou la non formation de l'urée aux dépens du sel d'argent.

Nous avons, au cours de notre travail, recherché et dosé la carbimide contenue dans nos liqueurs d'oxydation par sa transformation en urée en opérant sur une partie de la liqueur.

Pour cela, des fractions de cette liqueur sont additionnées de chlorhydrate d'ammoniaque puis portées à une température de 90-95° à l'aide d'un bain-marie convenablement réglé, pendant une heure environ.

Nous avons vu, dans la première partie du travail, que pour obtenir une transformation complète de l'isocyanate d'ammonium en urée, la présence de l'ammoniaque était nécessaire.

Dans ces conditions, nous ne devons pas chasser cet alcali ou du moins pas complètement.

Le sel argentique formé ensuite en opérant sur la deuxième partie de la liqueur est identifié, après purification par les réactions colorées microchimiques.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE DE L'ACIDE CYANIQUE A PARTIR DU CARBONE

Avant de tenter l'oxydation ammoniacale des composés organiques, en vue de réaliser la synthèse de l'acide cyanique et d'étudier la façon de se comporter de ces composés vis-à-vis de l'agent oxydant, nous avons cherché à réaliser cette synthèse de la carbimide à partir de l'élément fondamental de la Chimie organique, le carbone lui-même.

1. *A partir du charbon de sucre.*

Le carbone mis en expérience, l'a été sous forme de charbon de sucre.

1 gr. de ce carbone très finement pulvérisé est malaxé avec 10 cm. d'eau et 15 cm. d'ammoniaque concentrée à 22° B en présence de 2 gr. de poudre de cuivre. Les 10 gr. de permanganate mis en expérience sont introduits en plusieurs fois dans le milieu réactionnel.

L'oxydation est difficile à réaliser et il est nécessaire d'élever de temps à autre la température vers 50-55° pour entretenir la réaction. La durée de l'expérience est de 20 heures.

L'excès de permanganate est détruit par addition de chlorhydrate d'ammoniaque et le liquide limpide obtenu (50 cc.) après filtration sert à la recherche et au dosage de l'acide cyanique par sa transformation en urée d'une part et en cyanate d'argent, d'autre part.

DOSAGE DE L'URÉE

A des fractions de 5 cc. de la liqueur précédente non chauffées ou chauffées une heure vers 92-95°, on ajoute 10 cc. d'acide acétique cristallisable et 0 cm³ 75 de xanthidrol méthylique à 1/10. La xanthylurée recueillie est lavée à l'alcool, séchée, puis pesée directement sans filtre.

$\text{CO (NH — CH} \begin{array}{c} \nearrow \text{C}^6\text{H}_4 \\ \searrow \text{C}^6\text{H}_4 \end{array} \text{O)}_2$ pour 5 cm³		Urée pour 100 gr. de carbone.	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
0	0.008	0	
	0.008		1.14
	0.008		

FORMATION ET CARACTÉRISATION DU CYANATE D'ARGENT

Une liqueur d'oxydation obtenue en partant de quantités plus importantes de réactifs, reçoit NO³Ag puis de l'acide azotique dilué jusqu'à réaction faiblement alcaline.

Les cristaux obtenus par purification du précipité par l'eau chaude, séchés et broyés avec K Cl et acétate de cobalt secs donnent une coloration bleue très intense au contact d'alcool.

La solution étendue de perchlorure de fer colore en violet le produit de trituration du cyanate d'argent et du chlorhydrate d'hydroxylamine.

2. *A partir du carbone purifié par l'action du chlore à température élevée.*

On pourrait soutenir que l'acide cyanique formé dans l'expérience précédente ne l'est pas nécessairement aux dépens du carbone lui-même, mais aux dépens de combinaisons hydrogénées pouvant exister à l'état de traces dans le charbon de sucre.

Pour éviter cette critique, nous avons tenu à nous débarrasser de ces combinaisons hydrogénées possibles, en traitant notre charbon de sucre par le chlore à chaud.

Le carbone à purifier est placé dans une petite nacelle au milieu d'un tube à combustion et soumis au rouge à l'action d'un courant de chlore pendant deux à trois heures,

C'est le carbone ainsi traité que nous soumettons à l'oxydation dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire :

Carbone pur 1 gr., H_2O 10 cc., NH_3 15 cc.

Poudre de cuivre 2 gr., MnO_4K 10 gr:

Volume de liqueur 50 cc.

Xanthylurée pour 5 cc.		Urée pour 100 gr. de carbone	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
0	0.0071 0.0070	0	1

Le restant de la liqueur d'oxydation a encore permis la formation de cyanate d'argent, qui après purification par le procédé de M. R. Fosse a donné les deux réactions de cobaltocyanate de potasse et de l'oxyurée.

La synthèse de l'acide cyanique est donc ainsi réalisée à partir de l'élément fondamental de la chimie organique, le carbone.

CHAPITRE III

TRANSFORMATION DES CARBURES D'HYDROGÈNE EN ACIDE CYANIQUE

Carbures aliphatiques

Synthèses de l'acide cyanique à partir de l'éthylène

La présence de la double liaison dans la molécule de l'éthylène rend aisée l'oxydation de ce gaz.

Le fait a été constaté pour la première fois par Schützenberger (1) qui a montré qu'à 400° l'éthylène et l'oxygène produisent beaucoup de polyoxyméthylène.

Willstater et Bonner qui étudièrent l'oxydation de ce gaz par la simple action de l'oxygène de l'air, obtinrent de l'aldéhyde formique avec un bon rendement (2).



Dans nos conditions expérimentales, l'aldéhyde formique produite par la réaction (1) sera transformée sous l'influence de l'ammoniaque et de l'O libéré par le permanganate en acide cyanique suivant la réaction



(1) Bulletin Société Chimique, t. 31, p. 482.

(2) Willstätter-Zeitsch. f. ang. Ch. 32, 330 (1919).

Nous réalisons l'oxydation ammoniacale de l'éthylène dans la burette de Bunte. Cet appareil d'abord plein d'eau, est ensuite rempli complètement d'éthylène. On introduit alors, par compression, de l'ammoniaque concentrée dans l'appareil.



On détend le gaz contenu dans la burette, ce qui permet l'introduction d'une certaine quantité de solution de permanganate (emploi d'un permanganate très soluble comme celui de soude) contenue dans l'ampoule A. On constate aussitôt une décoloration de la solution permanganique, signe d'une oxydation rapide, et une nouvelle quantité d'oxydant peut être introduite.

La réaction se produisant avec dégagement de chaleur, il est nécessaire de plonger de temps à autre la burette dans une grande éprouvette remplie d'eau.

Lorsque l'oxydation est terminée, on fait passer dans un vase le contenu de l'appareil ainsi que les eaux de lavage. S'il y a lieu, on détruit l'excès d'oxydant puis on essore pour éliminer le précipité de bioxyde de manganèse, chasse

une grande partie de l'excès d'ammoniaque de la solution par barbotage d'air, puis ajoute la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un volume déterminé V.

Le gaz éthylène employé dans cette synthèse a été préparé par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique et débarrassé de ses impuretés, gaz sulfureux, gaz carbonique et éther, par barbotage dans des laveurs à soude diluée et acide sulfurique.

Dosage de l'urée dans une partie de la liqueur chauffée et non chauffée une heure vers 92-95°.

Volume de liqueur 60 cc. Poids d'éthylène 0 gr. 125.

$\text{CO (NH — CH} \begin{array}{c} \swarrow \text{C}^6\text{H}^4 \\ \searrow \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{O)}^2$ Pour 20 cm ³		Urée pour 100 gr. d'éthylène	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
traces	0.008	traces	2.74

ISOLEMENT ET CARACTÉRISATION DU CYANATE D'ARGENT

A la partie de la liqueur n'ayant pas servi à doser l'urée on ajoute du nitrate d'argent, puis de l'acide azotique dilué jusqu'à neutralité.

Ce précipité obtenu non purifié permet déjà de réaliser les deux réactions du cobalticyanate et de l'oxyurée. Sur le sel d'argent purifié par cristallisation de l'eau bouillante, elles sont d'une extraordinaire netteté.

Synthèse de l'acide cyanique à partir de l'acétylène

L'acétylène est lui-même facilement oxydable de par l'existence de la triple liaison. Ce gaz a aussi déjà été transformé par voie sèche en aldéhyde formique par Wolkow. Dans ces conditions, nous devons encore obtenir de l'acide cyanique par oxydation ammoniacale.

Le procédé expérimental adopté est le même que pour l'éthylène.

Poids d'acétylène mis en expérience 0 gr. 116.

Volume du filtrat et des eaux de lavage 60 cc.

Xanthylurée pour 20 cm ³		Urée pour 100 gr. d'acétylène	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
traces	0.01	traces	3.69

Le cyanate d'argent formé a donné encore avant purification les deux réactions spécifiques et celles-ci ont été particulièrement nettes après la cristallisation du cyanate d'argent.

CARBURES AROMATIQUES

Oxydation ammoniacale de la benzine

La benzine est un carbure très difficile à oxyder. Son traitement par le permanganate à froid en présence d'ammoniaque et d'un catalyseur ne donne point d'urée.

Le mélange benzine, ammoniacque concentrée, poudre de cuivre et permanganate de potasse porté à une température de 55-60° dans un vase conique muni d'un long tube servant de réfrigérant pendant une durée de 4 à 5 heures donne une faible quantité d'urée.

Les conditions particulières de cette oxydation (perte certaine d'une partie du carbure par volatilité, faible quantité d'urée recueillie) rendent difficile et peu significatif l'établissement d'un pourcentage.

A défaut de chiffre nous retiendrons ce fait :

« Par oxydation ammoniacale, la benzine peut être transformée en urée, mais avec de faibles rendements ».

Synthèses de l'acide cyanique à partir du Naphtalène et de l'Anthracène

La Naphtaline



bien que formée

par deux noyaux benzéniques soudés par deux carbones voisins et communs, ainsi qu'il en résulte des propriétés que manifeste cet hydrocarbure et ses produits de substitution lorsqu'on les oxyde (1) se prête beaucoup mieux que le noyau benzénique seul à la synthèse de l'acide cyanique.

De même l'Anthracène



formé par trois noyaux benzéniques condensés, celui du milieu possédant une liaison « para » permet aussi de réaliser la synthèse de l'acide cyanique par suite d'une aptitude relative à l'oxydation.

L'oxydation du naphthalène et de l'anthracène a été réalisée à une température de 50-55° pendant un temps de 40 minutes environ. Dans les deux cas, l'excès de permanganate a été détruit par addition de chlorhydrate d'ammoniaque.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Naphtalène 1 gr., NH^3 30 cc, Poudre de Cu 0 gr. 2
 MnO^4K 8 gr., introduit en une seule fois.

Volume de liqueur 40 cc. Dosage sur 2 cm^3 .

Xanthylurée dans le tube témoin 0.

» dans les tubes à expériences 0.0062-0.0062-
0.0064.

(1) Grabe Ann. 149, 20 (1866).

Urée pour 100 gr. de naphthaline 1.82.

Anthracène 1 gr., NH^3 30 c.c., Poudre de Cu 0 gr. 2,
 MnO^4K 8 gr. Oxydation moins facile que pour la naphthaline.

Volume de liqueur 35 cc. Dosage sur 2 cm^3 .

Xanthylurée dans le tube témoin 0.

Xanthylurée dans les tubes à expériences 0,0044-0,0045.

Urée pour 100 gr. d'anthracène 1.10.

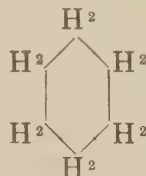
Des expériences réalisées avec des quantités plus importantes de matière ont permis d'isoler l'acide cyanique sous forme de cyanate d'argent et de réaliser nettement la réaction du cobalti-cyanate de potassium.

CARBURES CYCLANQUES ET CYCLÉNIQUES

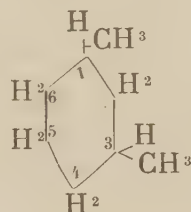
Oxydation du cyclohexane, du diméthylcyclohexane 1,3,
 du cyclohexène, du méthylcyclohexène

Nous avons effectué l'oxydation ammoniacale

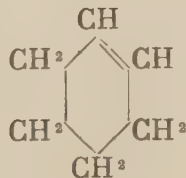
du cyclohexane



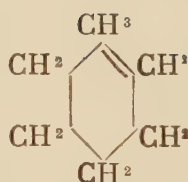
du diméthylcyclohexane
 1-3



du cyclohexène



du méthylcyclohexène



Ces expériences ont été exécutées dans les conditions suivantes :

Carbure 1 cc.	Ammoniaque à 22° B 10 cc.
Poudre de Cu 0.2.	Permanganate de K 1 gr.

Avec le méthylcyclohexène et le cyclohexène, la destruction de l'oxydant est rapide ; il faut même refroidir le tube contenant le carbure méthylé pour éviter un soulèvement de la masse.

Avec le cyclohexane et le diméthylcyclohexane, la réaction est moins aisée et après quatre heures de contact il est nécessaire de détruire l'excès de permanganate par addition de NH_4Cl , alors que dans les expériences réalisées avec les carbures non saturés, la destruction du persel est complète après ce laps de temps.

Dans chaque expérience, la liqueur obtenue après essorage est parfaitement limpide, mais colorée en bleu par le catalyseur cuivre. Le volume a été amené à 15 c.c. et l'acide cyanique dosé sur 5 c.c. à l'état d'urée.

Les liqueurs d'oxydation du cyclohexène et du méthylcyclohexène nous ont permis d'isoler le cyanate d'argent et d'effectuer avec succès les réactions du cobalticyanate de potassium et de l'oxyurée.

Les résultats expérimentaux montrent que les cyclohexène et méthylcyclohexène engendrent plus facilement l'acide cyanique que les cyclohexane et diméthylcyclohexane. Ceci s'explique par l'existence de la double liaison dans les deux premiers carbures facilitant l'ouverture du noyau.

D'autre part, le diméthylcyclohexane s'oxyde beaucoup plus facilement que le cyclohexane par suite de la présence des groupes méthyl — CH_3 , les premiers atteints par l'agent

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX : Volume des liqueurs d'oxydation 15 cc.

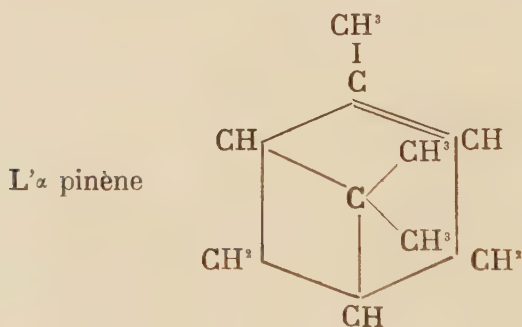
	$\text{CO} \left[\text{NH}-\text{CH} \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{O} \right]^2$ pour 5 cm³		Urée pour 100 grammes de carbure	
	avant chauffage (grammes)	après chauffage (grammes)	avant chauffage (grammes)	après chauffage (grammes)
Cyclohexane.		traces		traces
Diméthylcyclohexane. . .	0	0.0213	0	0.91
Cyclohexène.	0	0.040	0	1.71
Méthylcyclohexène. . . .	0	0.045	0	1.93

oxydant. Il faut en outre remarquer que le cyclohexane s'oxyde mieux que le benzène puisque l'oxydation du premier carbure se fait à la température ordinaire, tandis que l'oxydation du second dans les mêmes conditions ne produit point d'urée, pas même à l'état de traces.

Il faut, pour obtenir un résultat **positif** de l'ordre de grandeur de celui obtenu avec le cyclohexane, opérer à chaud et pendant un temps très long.

CARBURES TERPÉNIQUES

Synthèse de l'acide cyanique à partir du α pinène



nous a permis de réaliser aisément la synthèse de l'acide cyanique.

0 cc. 2 de ce carbure, 5 cc. d'ammoniaque concentrée sont traités par 2 gr. de permanganate finement pulvérisés. L'oxydation se produit régulièrement et le lendemain l'excès de permanganate est détruit par une faible quantité de NH_4Cl .

Après essorage, obtention de 15 cc. de liquide parfaitement limpide sur lequel on dose l'urée avant et après chauffage en présence de chlorhydrate d'ammoniaque.

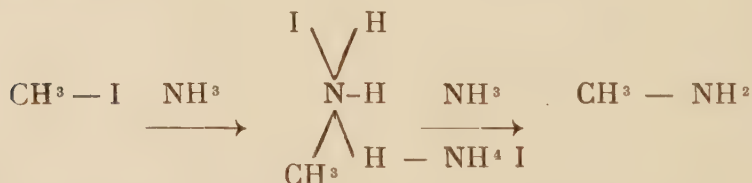
L'urée est dosée sur des prises d'essais de 2 cm^3 .

$\text{CO (NH — CH} \begin{array}{c} \swarrow \text{C}^6\text{H}^4 \\ \searrow \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{O)}^2$		Urée pour 100 grammes d'α pinène	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
traces	0.010	traces	5.35

Acide cyanique isolé à l'état de sel d'argent permettant de réaliser les réactions spécifiques habituelles.

APTITUDE DES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS A ENGENDRER L'ACIDE CYANIQUE

Avec le chlorure de méthyle (ou mieux avec l'iodure, ce qui permettra d'opérer à plus basse température), nous devons avoir :



Malgré l'insolubilité des dérivés halogénés, nous pouvons donc espérer obtenir la carbimide.

Permanganate de potassium, 3 gr.

Mode opératoire : Le mélange, iodure de méthyle et ammoniacque contenant la poudre de cuivre, est émulsionné à l'aide de la tige d'un thermomètre servant d'agitateur. On y introduit en une seule fois la dose de permanganate et on continue à brasser le mélange.

La réaction, d'abord lente à s'amorcer, se déclanche pour se poursuivre modérément mais régulièrement.

Après deux ou trois heures, la réaction semblant terminée, une faible quantité de chlorhydrate d'ammoniacque est introduite dans le milieu réactionnel pour détruire le léger excès de permanganate. La plus grande partie de NH_3 est chassée par barbotage d'air.

Volume du filtrat et des eaux de lavage, 20 c.c.

FORMATION DE L'URÉE

PAR CHAUFFAGE DE LA LIQUEUR AVEC NH_4Cl ET DOSAGE

2 cm^3 de la solution, non chauffée ou chauffée une heure vers $92-95^\circ$ avec NH_4Cl , reçoivent 4 cm^3 d'acide acétique cristallisable et 0 cm^3 3 de xanthidrol méthylique à 1/10.

L'urée est recueillie quelques heures plus tard.

$\text{CO}-(\text{NH}-\text{CH} \begin{array}{c} \swarrow \text{C}^6\text{H}_4 \\ \searrow \text{C}^6\text{H}_4 \end{array} \nearrow \text{O})_2$ pour 2 cm^3		Urée pour 100 gr. d'iodure de méthyle	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
0	0.0074 0.0072	0	5.21

ISOLEMENT ET CARACTÉRISATION DE L'ACIDE CYANIQUE

La liqueur d'oxydation, additionnée de NO_3Ag reçoit goutte à goutte de l'acide nitrique dilué, jusqu'à ce que la réaction soit sensiblement neutre. Le volumineux précipité

obtenu est épuisé par l'eau bouillante. Le filtrat laisse déposer par refroidissement sur la paroi du cristalliseur, des cristaux qui, séchés, permettent de réaliser les réactions caractéristiques suivantes :

1° *Réaction du cobalticyanate de potassium* obtenue en triturant un cristal de *cyanate d'argent* avec de l'acétate de cobalt et du chlorure de potassium.

2° *Réaction de l'oxyurée* obtenue en ajoutant une goutte de solution diluée de FeCl^3 au mélange sec de cyanate d'argent et de chlorhydrate d'hydroxylamine.

L'oxydation de l'iodure d'éthyle a été essayée et obtenue mais avec des rendements moins bons, l'ammoniaque donnant avec ce dérivé halogéné non pas la méthylamine, mais l'éthylamine et nous verrons que cette amine permet de passer moins aisément à la carbimide.

Si on opère comme précédemment avec l'iodure d'éthyle, l'ammoniaque, la poudre de cuivre et le permanganate de potasse (proportions respectives : 0 cc. 2, 8 cc., 0 gr. 2 et 1 gr., puis destruction de l'excès de permanganate par NH^4Cl), le filtrat, sans urée avant chauffage avec NH^4Cl , en contient après ce traitement. Volume 20 c c.

$\text{CO} - (\text{NH} - \text{CH} \begin{array}{c} \swarrow \text{C}^6 \text{H}^4 \\ \searrow \text{C}^6 \text{H}^4 \end{array} \text{O})^2$ pour 2 cm³		Urée pour 100 gr. d'iodure d'éthyle	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
0	0.004 0.0042	0	2.92

Le cyanate d'argent a été isolé de la liqueur d'oxydation et a donné les deux réactions spécifiques du cobalticyanate de potasse et de l'oxyurée.

Formation de l'acide cyanique aux dépens du chloroforme

Le chloroforme nous permet encore de réaliser la synthèse de l'acide cyanique. A 0 cc. 2 de chloroforme pur et 8 cc. d'ammoniaque concentrée, on ajoute en une seule fois 1 gr. de permanganate finement pulvérisé. La réaction s'amorce d'elle-même à froid, l'échauffement est très faible et l'oxydation très lente.

Après destruction de l'excès de permanganate par le chlorhydrate d'ammoniaque et filtration, on obtient 15 cc. de liqueur sur laquelle nous recherchons la présence de l'acide cyanique par sa transformation en urée.

	Urée xanthylée pour 2 cm ³	Urée pour 100 gr. de chloroforme
Témoin	0	0
Expériences	0.0017	
	0.0015	0.85

Nous avons refait la même synthèse avec les mêmes proportions de réactifs, mais en présence d'un catalyseur, la poudre de cuivre, à la dose de 0 gr. 2. Volume de liqueur obtenue 20 cc.

$\text{CO (NH — CH} \begin{array}{c} \swarrow \text{C}^6\text{H}^4 \\ \searrow \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{)O)}^2$ pour 2 cm ³		Urée pour 100 gr. de chloroforme	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
	0.0039		
0	0.004	0	2.8
	0.004		

ISOLEMENT ET CARACTÉRISATION DE L'ACIDE CYANIQUE

La liqueur d'oxydation additionnée d'azotate d'argent est neutralisée à l'aide d'acide nitrique dilué. Un excès d'acide est soigneusement évité.

Le précipité obtenu est traité par l'eau bouillante, permettant ainsi d'obtenir, par refroidissement du filtrat, de beaux cristaux de cyanate d'argent sur lesquels nous avons effectué avec netteté les réactions du cobalticyanate de potasse et de l'oxyurée.

CHAPITRE V

SYNTHÈSES DE L'ACIDE CYANIQUE PAR OXYDATION AMMONIACALE DES FONCTIONS OXYGÉNÉES (1)

1. — FONCTION ALCOOL

Synthèse de l'acide cyanique aux dépens du méthanol

A une solution de 1 gr. de méthanol, dans 10 c.c. d'eau et 10 cc. d'ammoniaque concentrée, on ajoute en plusieurs fois 8 gr. de permanganate finement pulvérisé. La réaction facile est complètement terminée en 45 minutes. La température maxima atteinte au cours de la réaction a été de 95°.

Volume de liqueur après filtration 50 cc. On y dose l'urée avant et après chauffage en présence de chlorure d'ammonium.

$\text{CO (NH - CH} \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_4 \\ \text{C}^6\text{H}_4 \end{array} \text{O)}^2$ pour 2 cc.		Urée pour 100 cm ³ de méthanol	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
0	0.0072 0.0073 0.0072	0	2.64

(1) R. FOSSE et G. LAUDE, Comptes rendus, tome 172, 1921, p. 684 ;
tome 172, 1921, p. 1240.

Le restant de la liqueur n'ayant pas servi au dosage est additionné de nitrate d'argent, puis d'acide azotique dilué jusqu'à réaction à peine alcaline.

Ce précipité obtenu, purifié par l'eau bouillante, permet de réaliser :

1° La réaction du cobalticyanate de potasse.

2° La réaction de l'oxyurée.

2. — *Le méthanol oxydé par le permanganate, en présence de sulfate d'ammonium, permet d'obtenir un rendement en carbimide de 20 gr. 78 pour 100 grammes de méthanol.*

A une solution de 0 c.c. 1 de méthanol dans 10 c.c. d'ammoniaque concentrée, on ajoute 2 gr. de sulfate d'ammonium. A l'aide de la tige du thermomètre servant d'agitateur, on triture pour dissoudre le sel, puis on ajoute 2 gr. de permanganate en continuant le malaxage, jusqu'à destruction complète de l'oxydant.

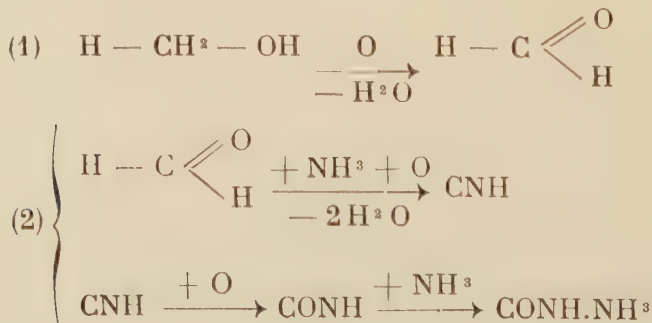
Température maxima de l'expérience, 30°.

Volume de liqueur après filtration et lavage, 30 c.c.

Le dosage de l'urée effectué sur des fractions de 2 cm³ donne les chiffres suivants en urée xanthylée.

0 gr. 0097, 0 gr. 0095, 0 gr. 0097, ce qui correspond à 20 gr. 78 d'urée pour 100 gr. d'alcool.

Dans ces expériences, l'oxydation a donné lieu aux réactions suivantes :



Les réactions (1) et (2) n'exigent qu'une faible quantité d'oxygène, la plus grande partie de l'oxygène du permanganate mis en expérience sert à oxyder l'ammoniaque et à la transformer en acides nitreux et nitrique.

L'éthanol et le butanol oxydés en présence de poudre de cuivre ou de carbonate de cuivre permettent aussi de réaliser la synthèse de l'acide cyanique.

EXPÉRIENCES

1. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ 1 c.c., H_2O 5 c.c., NH_3 15 c.c., MnO_4K 9 gr.
Urée avant chauffage : 0. Après chauffage : 0.85 pour 100 gr. d'éthanol.

2. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ 1 c.c., H_2O 5 c.c., NH_3 15 c.c., MnO_4K 9 gr.,
oxyde de cuivre 6 gr.
Urée avant chauffage : 0. Après chauffage : 4 gr. 1 pour 100 gr. d'éthanol.

3. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ 1 c.c., H_2O 5 c.c., NH_3 20 c.c., MnO_4K 9 gr.,
poudre de cuivre 6 gr.
Urée avant chauffage : 0. Après chauffage : 8 gr. 31 pour 100 gr. d'éthanol.

4. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ 1 c.c., H_2O 5 c.c., NH_3 20 c.c.,
 MnO_4K 8 gr., poudre de cuivre 3 gr.
Urée avant chauffage : 0. Après chauffage : 3 gr. 25 pour 100 gr. de butanol.

5. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ 1 c.c., H_2O 5 c.c., NH_3 20 c.c.,
 MnO_4K 8 gr., oxyde de cuivre 3 gr. 7.
Urée avant chauffage : 0. Après chauffage : 2 gr. 53 pour 100 gr. de butanol.

Dans chacune de ces expériences, nous avons additionné la partie de la liqueur n'ayant pas servi au dosage de l'urée, d'azotate d'argent, puis ramené le milieu à réaction faiblement alcaline par addition d'acide nitrique dilué, purifié le précipité obtenu par cristallisation de l'eau bouillante et

effectué les réactions spécifiques des cyanates — réaction du cobalticyanate de potasse et réaction de l'oxyurée — qui toutes deux furent très nettes dans ces expériences.

2. — FONCTION PHÉNOL

L'oxydation des phénols va nous montrer que ceux-ci se révèlent très aptes à former la carbimide.

L'oxydation des corps appartenant à cette fonction est très facile et s'effectue avec un grand dégagement de chaleur. Même en ajoutant le permanganate de potasse par petites fractions, la température du milieu s'élève considérablement pour atteindre souvent 80°, d'où nécessité de refroidir pour modérer la réaction et empêcher une transformation possible partielle du cyanate de potasse en urée.

L'isolement de l'acide cyanique à l'état de cyanate d'argent a été dans chaque cas réalisé très facilement et le sel d'argent, obtenu à l'état de beaux cristaux, a permis chaque fois d'effectuer très nettement les réactions spécifiques du cobalticyanate de potasse et de l'oxyurée.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

SUBSTANCES	Proportions des réactifs				Xanthylurée pour le poids de matière oxydée		Urée pour 100 gr. ou cm ³ de matière	
	Matière gr. ou cm ³	Eau cm ³	Ammoniaque concentrée cm ³	MnO ⁴ K (gr.)	Témoin	Expérience	Témoin	Expérience
Phénol	0,5	20	5	8	traces	0,0364	traces	10 4
Phénol	0,5	0	5	8	0,042	0 747	1,2	21 34
O. Crésol.	0,1	0	10	2	0	0 0437	0	6 25
Naphtol A.	0,2	5	8	2	0	0 095	0	6 78
Naphtol B.	0,1	8	10	4	0	0 074	0	10,57
Pyrocatéchine. . . .	1	5	15	8	0 15	0,85	2 14	12 14
Résorcine	1	5	15	8	0 06	0,705	0 85	10 07

FONCTION ALDÉHYDE

Aptitude de l'aldéhyde formique à produire l'acide cyanique par oxydation en présence d'ammoniaque

L'ALDÉHYDE FORMIQUE PRÉSENTE UNE APTITUDE PARTICULIÈRE A ENGENDRER L'ACIDE CYANIQUE.

Cent parties de CH^2O peuvent en effet produire 140 parties d'urée après tautomérisation du cyanate d'ammonium.

M. R. Fosse (1) étudiant l'oxydation ammoniacale de l'aldéhyde formique a fait réagir une solution de polyoxyméthylène à 1 1.000 dans l'ammoniaque concentrée, 2 gr. de chlorure d'ammonium et 1 gr. de MNO^4K pulvérisé. Après transformation du cyanate d'ammonium formé en urée, le dosage de celle-ci a donné.

$\text{CO (NH — CH} \begin{array}{c} \diagup \text{C}^6\text{H}^4 \diagdown \\ \diagdown \text{C}^6\text{H}^4 \diagup \end{array} \text{O)}^2$ pour 0 gr. 01 de CH^2O	Urée pour 100 gr. de CH^2O
0.0985	140.7

L'expérience reprise par nous en partant d'une solution de formol nous a permis, sans effectuer le dosage d'urée, d'isoler et de caractériser le cyanate d'argent formé aux dépens de l'acide cyanique.

Nous avons obtenu de beaux cristaux de sel d'argent sur lesquels nous avons effectué avec une très grande netteté :

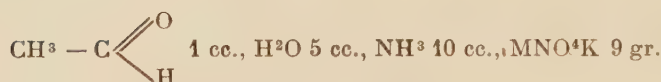
1° La réaction du cobalticyanate de potasse par trituration du cyanate d'argent avec le chlorure de potassium et l'acétate de cobalt cristallisés. Obtention de la coloration bleue.

(1) R. FOSSE, Comptes rendus, t. 168, 1919, p. 1164.

2° La réaction de l'oxyurée en broyant un cristal de cyanate d'argent avec un cristal de chlorhydrate d'hydroxylamine et, touchant le mélange avec une goutte de chlorure ferrique. Obtention de la coloration violette.

Tandis que l'aldéhyde formique conduit à des quantités extrêmement élevées d'acide cyanique, les homologues supérieurs, éthanal, propanal, butanal, engendrent des quantités beaucoup plus faibles d'acide cyanique, bien que leur oxydation soit très facile.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX



Urée avant chauffage avec NH^4Cl	$\left\{ \begin{array}{l} \text{traces} \\ 5 \text{ gr. 96 pour } 100 \text{ gr.} \\ \text{d'éthanal.} \end{array} \right.$
Urée après chauffage avec NH^4Cl	

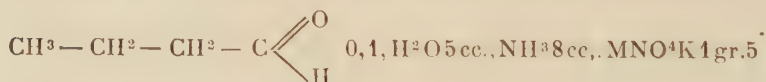


Urée avant chauffage	$\left\{ \begin{array}{l} \text{traces} \\ 3.37 \text{ pour } 100 \text{ gr. de propanal.} \end{array} \right.$
Urée après chauffage	



Poudre de cuivre : 0 gr. 2.

Urée avant chauffage	$\left\{ \begin{array}{l} \text{traces} \\ 9 \text{ gr. 78 pour } 100 \text{ gr. de propanal.} \end{array} \right.$
Urée après chauffage	



Urée avant chauffage : 0.

Urée après chauffage : 2 gr. 6 pour 100 gr. de butanal.

Le cyanate d'argent isolé dans chaque expérience a donné nettement la réaction du cobalticyanate et la réaction de l'oxyurée.

FONCTION ACÉTONE

Les acétone d'oxydation aisée, donnent des rendements en acide cyanique de l'ordre de ceux des aldéhydes.

Il faut signaler que l'acétophénone donne 15,21 pour 100 d'urée.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Acétone. — $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ 0 cc. 5, H_2O 4 cc., NH_3 10 cc., MNO^4K 4 gr.

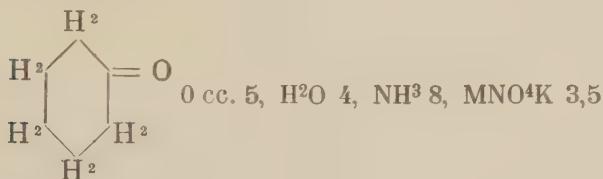
Urée avant chauffage : 0.

Urée après chauffage : 4 gr. 5 pour 100 gr. de Propanone.

Benzophénone. — $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$ 0 cc. 5, H_2O 4 cc., NH_3 8 cc., MNO^4K 3 gr.

Urée avant chauffage : trace.

Urée après chauffage : 14 gr. pour 100 gr. d'acétophénone.

Cyclohexanone

Urée avant chauffage : 0.

Urée après chauffage : 2 gr. pour 100 gr. de cyclohexanone.

Même expérience pour les mêmes proportions de réactifs, mais en présence de 0 gr. 2 de poudre de cuivre.

Rendement 3,1 pour 100 de cyclohexanone.

Les liqueurs d'oxydation des acétone étudiées, ont permis la formation du cyanate d'argent. Ce sel recristallisé a toujours donné les réactions colorées spécifiques des cyanates.

FONCTION ACIDE

Les acides, corps peu oxydables par nature, ont donné de faibles rendements en acide cyanique, bien souvent inférieurs ou voisins de l'unité pour 100.

Voici les conditions et résultats expérimentaux :

1. — Acides monobasiques

Acide acétique. — $\text{CH}_3\text{-CO}^2\text{H}$ 1 cm³, H_2O 4 cc., NH^3 8, MNO^4K 8 gr.

Urée après chauffage : trace.

Acide propanoïque. — $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO}^2\text{H}$ 1 cc., H_2O 4 cc., NH^3 10, MNO^4K 8 gr.

Urée avant chauffage : 0.

Urée après chauffage : 0 gr. 27 pour 100 gr. d'acide propionique.

Même expérience en présence de poudre de cuivre.

Rendement : 0 gr. 45 pour 100 gr. d'acide propionique.

Acide valérianique. — $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CO}^2\text{H}$ 0 cc. 5, NH^3 10 cc., MNO^4K 1,8.

Urée avant chauffage : 0.

Urée après chauffage : 0 gr. 28 pour 100 gr. d'acide valérianique.

Même expérience en présence de poudre de cuivre.

Rendement 1 gr. 05 pour 100 gr. d'acide valérianique.

Acide cinnamique :

$\text{C}^6\text{H}^4\text{-CH} = \text{CH-CO}^2\text{H}$ 0 gr. 5, H_2O , 4' NH^3 , 10, MNO^4K 3 gr.

Urée avant chauffage : 0.

Urée après chauffage : 0 gr. 35 pour 100 gr. d'acide cinnamique.

Même expérience en présence de poudre de cuivre.

Rendement 1,96.

Acides bibasiques

Acide malonique. — $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ 0 gr. 5, H_2O 4 cc., NH^3 10 cc., MnO^4K 5 gr.

Urée avant chauffage : 0.

Urée après chauffage : 0 gr. 53 pour 100 gr. d'acide malonique.

Même expérience avec cuivre. Rendement 2.85.

Acide succinique. — $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ 0 gr. 5, H_2O 4 cc., NH^3 10 cc., MnO^4K 3 gr. 5.

Urée avant chauffage : trace.

Urée après chauffage : trace.

Même expérience en présence de poudre de cuivre.

Rendement 1,4 pour 100 gr. d'acide succinique.

**FONCTION ACIDE-ALCOOL
ET FONCTION ACIDE-PHÉNOL**

Ainsi que nous l'avons vu, les acides, corps peu oxydables, donnent de mauvais rendements en acide cyanique.

Mais la présence d'une fonction alcool ou d'une fonction phénol dans la molécule fait des acides-alcools ou des acides-phénols deux fonctions permettant de passer aisément à la carbimide.

C'est ainsi qu'avec la première de ces fonctions, nous obtenons des rendements en acide cyanique variant de 4,85 à 11,8 et avec la fonction acide-phénol des rendements de 11,57 à 20,35 pour 100 gr. de matière.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. — *Acide glycolique* : 0 gr. 4, H_2O 2 cc., NH^3 8 cc., MnO^4K 3 gr.

Témoin : trace d'urée.

Expérience : 4 gr. 85 d'urée pour 100 gr. d'acide glycolique.

2. — *Lactate de zinc* : 0 gr. 2, NH^3 10 cc., MnO^4K 1 gr. 5.

Témoin : 0.

Expérience : 5 gr. 98 d'urée pour 100 gr. de lactate de zinc.

3. — *Acide tartrique* : 0 gr. 4, H^2O 5 cc., NH^3 5 cc., MnO^4K 5 gr.

Témoin : 0.

Expérience : 1 gr. 25 d'urée pour 100 gr. d'acide tartrique.

4. — *Acide tartrique et cuivre* : acide 0 gr. 4, H^2O 5 cc., NH^3 5 cc., MnO^4K 3 gr.

Témoin : 0.

Expérience : 11,8 d'urée pour 100 gr. d'acide tartrique.

Il faut remarquer le passage du rendement en urée, de 1,25 à 11,8 sous la seule influence de la poudre de cuivre agissant comme catalyseur.

5. — *Acide alicyclique* : 0 gr. 5, H^2O 5 cc., NH^3 10 cc., MnO^4K 6 gr.

Témoin : 0 gr. 71 d'urée pour 100 gr. d'acide salicylique.

Expérience : 11 gr. 57 d'urée pour 100 gr. d'acide salicylique.

6. — *Acide para-oxybenzoïque* : 0 gr. 3, H^2O 4 cc., NH^3 10 cc., MnO^4K 4 gr.

Témoin : 0.

Expérience : 19 gr. 9 d'urée pour 100 gr. d'acide.

7. — *Acide salicylique et cuivre* : acide 0 gr. 5, H^2O 5 cc., NH^3 10 cc., MnO^4K 6 grammes.

Témoin : 1 gr. 39 d'urée pour 100 gr. d'acide.

Expérience : 20 gr. 35 d'urée pour 100 gr. d'acide.

Dans l'oxydation des acides-alcools et des acides-phénols, nous sommes parvenus à isoler l'acide cyanique sous forme de cyanate d'argent et à effectuer sur ce sel la réaction du cobalticyanate de potasse (avec KCl et acétate de cobalt) et la réaction de l'oxyurée (avec le chlorhydrate d'hydroxylamine).

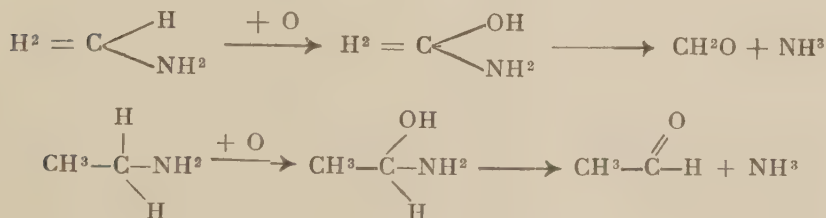
CHAPITRE VI

SYNTHÈSES DE L'ACIDE CYANIQUE PAR OXYDATION DES FONCTIONS AZOTÉES EN PRÉSENCE OU EN L'ABSENCE D'AMMONIAQUE

1. — FONCTION AMINE

La synthèse de l'acide cyanique peut être réalisée facilement à partir des amines. Dans ce cas, comme dans celui des autres dérivés azotés, du reste, la présence de l'ammoniaque n'est pas indispensable pour réaliser la synthèse de la carbimide.

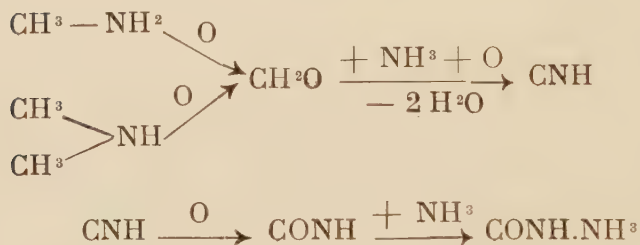
Sous l'influence du permanganate de potassium, en *présence* comme en *l'absence* d'ammoniaque, les amines de la série grasse vont se décomposer de telle sorte que l'oxydation portant sur le groupe alkyl produise l'aldéhyde correspondant. Nous aurons avec la méthylamine et l'éthylamine les réactions suivantes :



(1) R. FOSSE et G. LAUDE, Comptes rendus, t. 172, 1921, p. 1240 ; t. 172, 1921, p. 318.

W. Traube et Schönewald (1) ont réalisé cette transformation de la méthylamine en formol et de l'éthylamine en éthanal par l'action de l'oxygène et de la poudre de cuivre sur ces deux amines en solution dans l'eau.

Ces considérations nous permettent de penser, étant donné *l'extraordinaire aptitude de l'aldéhyde formique à engendrer l'acide cyanique* (140 % exprimé en urée), que la méthylamine et la diméthylamine doivent constituer deux principes carbonés permettant de passer aisément à l'acide cyanique.



Les expériences confirment ces prévisions.

EXPÉRIENCES

1. — *L'oxydation permet d'obtenir 44 gr. 51 d'urée pour 100 gr. de méthylamine.*

A 0 gr. 288 de méthylamine en solution aqueuse on ajoute 5 cc. d'eau distillée et 10 cc. d'ammoniaque concentrée, 5 gr. de permanganate finement pulvérisé sont alors introduits en plusieurs fois. L'oxydation se fait très facilement et la réaction semble terminée après 30 minutes. L'excès de permanganate est décomposé par addition de chlorure d'ammonium. Volume de liqueur après filtration et lavage du précipité manganique 100 cc.

(1) Berichte, 39, 1906, p. 183 et 179.

$\text{CO (NH - CH} \begin{array}{c} \text{C}^6 \text{H}^4 \\ \text{C}^6 \text{H}^4 \end{array} \text{O)}^2$		Urée pour 100 grammes de méthylamine	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
0	0.0181 0.0182	0	44.8

ISOLEMENT ET CARACTÉRISATION DU CYANATE D'ARGENT

La liqueur d'oxydation reçoit de l'azotate d'argent, puis NO^3H dilué au 1/10^e de façon à se trouver en milieu à peine alcalin. Le précipité obtenu après purification à l'eau bouillante, séché à l'abri de la lumière, puis broyé avec du chlorure de potassium et de l'acétate de cobalt donne une belle coloration bleue intense en présence d'une goutte d'alcool.

La trituration d'une autre partie du précipité avec le chlorhydrate d'hydroxylamine donne par addition de perchlorure de fer dilué une coloration violet bleu.

2. — *L'oxydation permet d'obtenir 47 gr. 9 d'urée pour 100 gr. de diméthylamine.*

On ajoute en plusieurs fois 4 gr. de MnO^4K finement pulvérisé à la solution de 0 gr. 28 de diméthylamine dans 5 cc. d'eau et 10 cc. d'ammoniaque concentrée. La température s'élève au cours de la réaction à 48° et il est nécessaire de refroidir. Durée de l'expérience 45 minutes.

Volume du liquide après filtration et lavage 200 cc.

FORMATION DE L'URÉE PAR CHAUFFAGE DE LA LIQUEUR AVEC NH^4Cl

Plusieurs séries de tubes contenant 2 cc. de la solution non chauffée ou chauffée, une heure vers 92-95°, avec NH^4Cl reçoivent 4 cc. d'acide acétique cristallisable et 0 cm³ 3 de xanthidrol méthylique au 1/10.

	Xanthylurée pour 2 cm ³	Urée pour 100 gr. de diméthylamine
Liquide non chauffé	0	0
Liquide chauffé avec NH ⁴ Cl.	0.0095	47.9

La transformation en cyanate d'argent de l'acide cyanique formé par oxydation permet d'effectuer ses réactions colorées spécifiques.

Réaction de cobalticyanate de potasse : très nette.

Réaction de l'oxyurée : très nette.

3. — *L'oxydation de la méthylamine sans ammoniacque conduit aussi à l'acide cyanique.*

On ajoute en plusieurs fois en agitant, 1 gr. de permanganate finement pulvérisé à 20 cc. d'une solution de méthylamine (1 cm³ = 0 gr. 014 d'amine).

On constate une oxydation peu violente mais très régulière. Après l'introduction de 0 gr. 5 environ de permanganate on observe une prise en masse de la solution. L'addition d'une petite quantité d'eau permet de revenir à l'état liquide et de poursuivre l'oxydation. Après une nuit d'abandon, filtration et obtention d'une liqueur parfaitement incolore.

Volume 30 cc.

L'urée est dosée sur des parties aliquotes de la solution avant et après chauffage une heure vers 95° en présence de chlorure d'ammonium.

	Urée xanthylée pour 2 cm ³	Urée pour 100 gr. de méthylamine
Liquide non chauffé	0	0
Liquide chauffé avec NH ⁴ Cl.	0.008	6.12

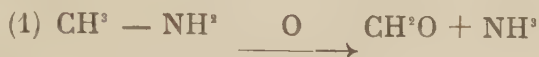
ISOLEMENT ET CARACTÉRISATION DU CYANATE D'ARGENT

Le cyanate d'argent formé, isolé et purifié suivant la technique habituelle donne très nettement les deux réactions du cobalticyanate de potasse et de l'oxyurée.

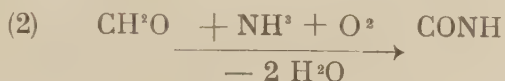
Du rôle de l'ammoniaque dans l'oxydation des amines précédemment étudiées

Les moins bons rendements en acide cyanique lorsqu'on oxyde par exemple la méthylamine sans ammoniaque (6,12 au lieu de 44,8) peuvent se justifier par les considérations suivantes :

D'une part, l'oxydation moins aisée lorsqu'on opère en l'absence d'ammoniaque doit produire moins complètement la réaction.



D'autre part, une partie de l'ammoniaque formée précédemment passant vraisemblablement aussitôt libérée à l'état de nitrite ou de nitrate la deuxième réaction.



doit elle-même être moins complète.

La présence de l'ammoniaque permettant une oxydation plus régulière permet de réaliser l'égalité (1) dans les conditions optimums. De plus elle rend la relation (2) aussi complète que possible. Sa présence justifie donc les hauts rendements obtenus.

L'éthylamine, l'aniline ainsi que le métaphénylène-diamine nous ont aussi donné de très bons rendements en acide cyanique.

Dans le cas de l'aniline, la poudre de cuivre a élevé le rendement en urée de 15,56 à 28.

Voici les résultats expérimentaux :

Ethylamine. — $C^2H^5-NH^2$ 0 gr. 3, H^2O 5 cc., NH^3 10 cc., MNO^4K 3 gr.

Urée avant chauffage avec NH^4Cl : 0.

Urée après chauffage avec NH^4Cl : 4,66 pour 100.

Aniline. — $C^6H^4-NH^2$ 0 cm³ 5, H^2O 5 cc., NH^3 10 cc., MNO^4K 7 gr.

Urée avant chauffage : 1,8 pour 100.

Urée après chauffage : 15,56 pour 100.

Même expérience dans les mêmes conditions, mais en présence de poudre de cuivre, 2,85 d'urée pour 100 avant chauffage et 28 pour 100 après chauffage.

Métaphénylène diamine.

NH^2



0 gr. 149, H^2O 5 cc., NH^3 10 cc., MnO^4K 2 gr.

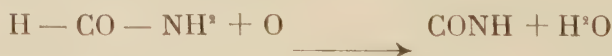
Urée avant chauffage avec NH^4Cl : trace.

Urée après chauffage avec NH^4Cl : 27,4 %.

Dans toutes ces expériences, les réactions colorées spécifiques ont été réalisées nettement sur le cyanate d'argent.

2. FONCTION AMIDE

La formiamide (1) par oxydation et perte d'eau conduit à l'acide cyanique, suivant la relation



(1) R. FOSSE, Comptes rendus, t. 172, 1921, p. 160 et 161.

La formiamide (0 cc. 2) oxydée par 1,6 gr. de permanganate en présence de 10 cc. d'ammoniaque concentrée a donné une liqueur ne renfermant point d'urée avant chauffage et en produisant 18 gr. 75 pour 100 après chauffage avec NH_4Cl .

Une expérience analogue effectuée en présence de sulfate d'ammonium avec les proportions suivantes de réactifs :

H-CO-NH^2 (0 gr. 1), NH_3 à 22° (10 cc.), $\text{SO}_4(\text{NH}_4)^2$ 2 gr., MnO^4K 2 gr. a donné après chauffage une heure au bain-marie vers $92-95^\circ$, 26 % d'urée.

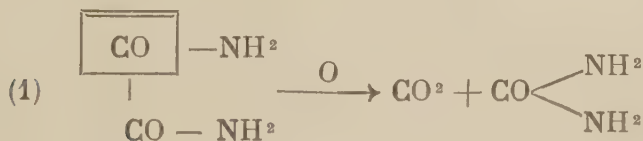
Le cyanate d'argent formé par addition de nitrate d'argent dans la liqueur d'oxydation s'est admirablement prêté aux réactions du cobalticyanate et de l'oxyurée. Ces réactions *très nettes* ont pu être réalisées sur le sel d'argent brut non purifié par l'eau bouillante.

Acétamide. — L'acétamide oxydée en présence de cuivre dans les conditions habituelles d'expérimentation conduit à l'acide cyanique avec un rendement de 2,32 pour 100 gr. d'acétamide.

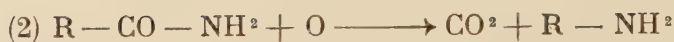
Oxamide. — Williamson en 1847 a montré que l'action de l'oxyde mercurique à sec sur l'oxamide engendrait l'urée.

Hofmeister est aussi arrivé au même résultat par l'action sur l'oxamide, du permanganate de potassium, de l'eau, de l'ammoniaque et du sulfate d'ammonium.

L'oxydation fait passer un groupe CO de l'oxamide à l'état de CO^2 et les deux radicaux libérés se soudent.



réaction analogue à la synthèse des amines à partir des amides selon la méthode d'Hoffmann.



Tout se passe dans la réaction de Williamson et d'Hoffmeister comme si les deux radicaux monovalents, NH^2 et $\text{CO} - \text{NH}^2$ mis en liberté par l'oxydation se soudaient en formant l'urée.



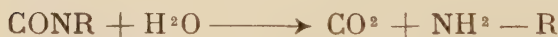
Mais on sait que la réaction de Hoffmann



peut être décomposée en deux phases :

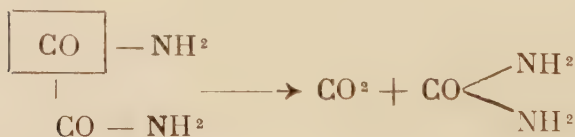


puis



L'amine primaire NH^2R produite finalement dérive donc d'un éther isocyanique CONR , qu'on a pu isoler.

De même la réaction de Williamson



produite par l'oxydation permanganique par voie humide se ramène à une synthèse de l'*acide isocyanique*, ainsi que nous allons le démontrer.

EXPÉRIENCE

0 gr. 1 d'oxamide sont introduits dans 10 cc. d'ammoniaque concentré avec 0 gr. 1 de poudre de cuivre.

On ajoute 2 gr. de permanganate de potasse pulvérisé en une seule fois au mélange.

L'oxydation est difficile à réaliser et pour améliorer les rendements en acide cyanique, nous avons effectué la réaction au bain-marie, d'abord à la température de 30° environ pendant 45 minutes vers 60-65° pour achever la destruction du permanganate. Dans ces conditions, l'oxydation s'est effectuée régulièrement.

Le filtrat et eaux de lavage ont été amenés à 25 cc. sur lesquels nous avons dosé l'urée avant et après chauffage, en présence de NH_4Cl vers 95°.

DOSAGE DE L'URÉE DANS LA LIQUEUR CHAUFFÉE AVEC NH_4Cl
OU NON CHAUFFÉE

$\text{CO}-\left[\text{NH}-\text{CH} \begin{array}{c} \swarrow \text{C}^6\text{H}^4 \searrow \\ \nwarrow \text{C}^6\text{H}^4 \swarrow \end{array} \text{O} \right]^2$ pour 2 cc.		Urée pour 100 grammes d'oxamide	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
0	0.0071	0	12.67

Dans une première expérience où l'oxydation avait été réalisée à la température ambiante de 18-20°, les rendements en acide cyanique avaient été moins bons, 4,28 seulement au lieu de 12,67.

FORMATION DU CYANATE D'ARGENT

La liqueur n'ayant pas servi au dosage de l'urée est additionnée d'azotate d'argent, puis d'acide azotique dilué jusqu'à ce que la réaction soit faiblement alcaline. Le précipité recueilli est purifié par traitement à l'eau bouillante. Le filtrat laisse déposer par refroidissement des cristaux très petits donnant :

a) par broyage avec KCl et l'acétate de cobalt une coloration bleue.

b) par trituration avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et une goutte de Fe^2Cl^6 dilué une coloration violette.

Malonamide. — La malonamide présente une aptitude tout à fait remarquable à engendrer l'acide cyanique.

0 gr. 02 de malonamide oxydée par 1 gr. de permanganate en présence de 8 cc. d'ammoniaque concentrée donne une liqueur d'oxydation ne renfermant point trace d'urée avant chauffage, mais en produisant 67,14 pour 100 par chauffage avec du chlorure d'ammonium.

La transformation de l'acide cyanique en cyanate d'argent permet d'effectuer avec beaucoup de netteté les réactions spécifiques des cyanates.

Succinamide. — La succinamide par contre, même en présence d'un catalyseur ne fournit que 1 gr. 85 d'urée pour 100 gr. de matière.

3. — FONCTION NITRILE

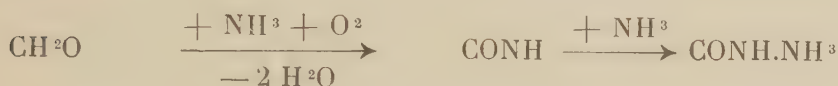
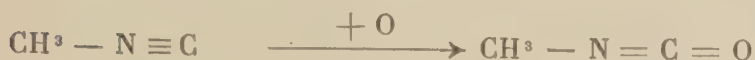
L'oxydation ammoniacale des nitriles nous a donné de bons rendements en acide cyanique. Tandis que le propionitrile $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—C}\equiv\text{N}$ et le benzonitrile $\text{C}^6\text{H}^5\text{—C}\equiv\text{N}$, oxydés même en présence de poudre de cuivre, ne donnent que 2 gr. 25 et 0 gr. 77 pour 100 d'acide cyanique exprimé en urée, l'acétonitrile $\text{CH}^3\text{—C}\equiv\text{N}$ en fournit 6 gr. 14 pour 100 et le benzylnitrile $\text{C}^6\text{H}^5\text{—C}\equiv\text{N}$, 41,78 %.

4. — FONCTION CARBYLAMINE

On sait que les carbylamines chauffées avec l'oxyde mercurique donnent naissance aux éthers isocyaniques.



La méthylcarbylamine oxydée par le permanganate conduit à l'acide isocyanique.



0 gr. 1 de méthylcarbylamine traités par 5 gr. de permanganate de potassium en présence de 10 cc. d'ammoniaque concentrée, ont donné, après chauffage avec du chlorhydrate d'ammoniaque, 48 gr. 21 d'urée pour 100 gr. de matière.

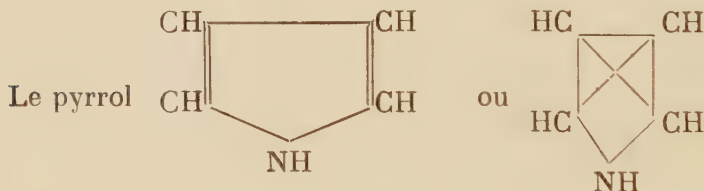
La liqueur avant chauffage ne contenait que des traces d'urée.

Le cyanate d'argent formé par addition d'azotate d'argent, purifié par traitement à l'eau bouillante, a donné très nettement les deux réactions du cobalticyanate de potasse et de l'oxyurée.

CHAPITRE VII

APTITUDE DES COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES A ENGENDRER LA CARBIMIDE

L'étude de l'oxydation des composés hétérocycliques nous a paru le complément indispensable de l'étude de l'oxydation des composés aromatiques, la plupart des hétérocycliques renfermant comme le système benzénique plusieurs doubles liaisons ; c'est ce qui explique que ces composés présentent beaucoup d'analogies dans leurs propriétés avec le benzène et les substitutions qui s'y rattachent.



par ses analogies avec les phénols et l'aniline (analogie du groupe imine =N-H avec l'hydroxyle phénolique, formation de composés azoïques, ses réactions avec les acides nitreux et nitriques, sa facilité avec laquelle il se laisse alcoyler) nous donne à penser à priori qu'il constitue tout comme ces deux corps, un bon agent de synthèse de l'acide cyanique.

0 cc. 2 de pyrrol et 10 cm³ d'ammoniaque sont traités par 3 gr. de permanganate finement pulvérisé. L'oxydation est très facile et 2 gr. de permanganate sont détruits instantanément; la réaction se poursuit ensuite plus lentement. Après 15 heures d'abandon, essorage, lavage et obtention de 25 cc.

de liqueur parfaitement incolore. Dosage sur 2 cm³ de l'urée produite par chauffage de la liqueur avec NH⁴Cl.

$\text{CO} - (\text{NH} - \text{CH} \begin{array}{c} \nearrow \text{C}^6\text{H}^4 \\ \searrow \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{O})_2$ pour 2 cm³		Urée pour 100 grammes de pyrrol	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
traces	0.015 0.0152	traces	13.48

obtention du cyanate d'argent.

Production très nette :

- 1° De la réaction du cobalticyanate de potasse.
- 2° De la réaction de l'oxyurée.

Oxydation de la pyridine. Synthèse de l'acide cyanique

La littérature chimique considère l'anneau pyridique comme très résistant à la fracture par oxydation. C'est ce qui fait que différentes formules de structure ont été attribuées à la pyridine pour expliquer sa stabilité vis-à-vis des agents oxydants. Parmi les formules habituellement proposées, retenons les trois suivantes :



La formule II admise par certains est celle qui rend le mieux compte de la résistance remarquable de cet anneau à l'oxydation.

Nous avons constaté que cette résistance de la pyridine à l'oxydation était un peu relative et que dans certaines conditions il était possible de procéder à l'ouverture de l'anneau et d'engendrer l'acide cyanique par nos procédés expérimentaux.

Il faut signaler que l'oxydation de la pyridine a déjà été constatée sous l'action du permanganate en milieu *acide*. M. Delépine (1) a observé dans ces conditions une décoloration du permanganate, un dégagement tumultueux de CO_2 et propose comme équation d'oxydation



Il signale que la *température* et l'*acidité* sont des facteurs de l'oxydation de la pyridine et que l'azote passe à l'état d'ammoniaque et d'acide nitrique.

Nous sommes parvenus en opérant en *milieu alcalin* (gros excès de NH^3), en présence de poudre de cuivre, en amorçant la réaction par la chaleur et maintenant la température vers 30° à l'aide d'un bain-marie convenablement réglé à transformer la pyridine en acide cyanique.

Une température trop élevée provoque de violents soubresauts de la masse et des projections hors du vase à expériences.

Les proportions des réactifs sont :

Pyridine 0 cc. 5, NH^3 10 cc., poudre de cuivre 0 gr. 2, MNO^4K 4 gr.

Oxydation vers 30° pendant deux heures, puis abandon jusqu'au lendemain. Destruction de l'excès de permanganate par addition de NH^4Cl . Volume de liqueur après filtration 20 c.c.

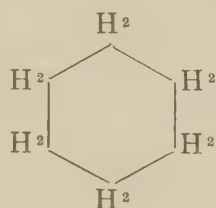
(1) Oxydation permanganique de la pyridine et du noyau pyridique, M. DELÉPINE, Comptes rendus, t. 184, 1927, premier semestre.

$\text{CO (NH - CH} \begin{array}{c} \text{C}^6 \text{ H}^4 \\ \text{C}^6 \text{ H}^4 \end{array} \text{) O}^2 \text{)}$ pour 5 c.c.		Urée pour 100 grammes de pyridine	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
0	0.0087	0	1

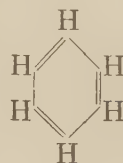
Il est certain que l'intérêt de l'oxydation que nous avons réalisée, réside dans le fait que c'est la *pyridine elle-même* qui est mise en expérience. La synthèse de la carbimide à partir de dérivés de la pyridine serait d'un intérêt moins grand, ces corps offrant une rupture assez facile du noyau.

Transformation de la pipéridine en carbimide par oxydation ammoniacale

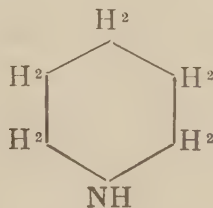
De même que le cyclohexane



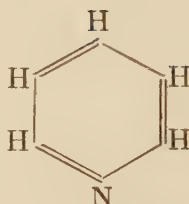
est plus facilement oxydable que le benzène



de même la pipéridine



est elle-même plus facilement oxydable que la pyridine



Il semble donc que la présence de plusieurs atomes d'H fixés sur le noyau benzénique facilite l'attaque de ce noyau par l'agent oxydant.

On peut trouver une autre explication à la facilité avec laquelle on passe de la pipéridine à la carbimide.

En effet tandis que la pyridine est une base tertiaire faible possédant un caractère aromatique, la pipéridine au contraire est une base secondaire très forte, comparable par ses propriétés aux amines aliphatiques.

L'H du groupement imide peut être remplacé par différents radicaux (alcoyles ou nitroso par exemple).

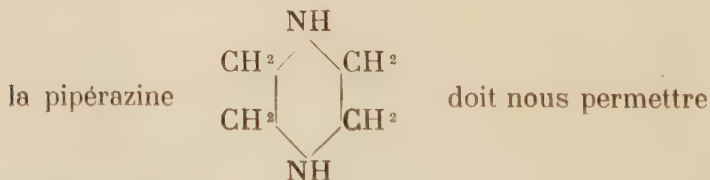
L'oxydation de 0 cc. 2 de ce corps par 2 gr. de permanganate en présence de 10 cc. d'ammoniaque concentrée nous a permis d'obtenir, après chauffage, de la liqueur en présence de NH_4Cl , 6 gr. 69 d'urée pour 100 gr. de pipéridine.

Avant chauffage la liqueur ne renfermait que des traces d'urée.

Les réactions du cobalticyanate de potasse et de l'oxyurée effectuées sur le cyanate d'argent formé et purifié par les procédés habituels ont été très nettes.

Oxydation ammoniacale de la pipérazine

De même que la pipéridine nous a permis de réaliser la synthèse de l'acide cyanique,



de réaliser la même synthèse.

En effet, 0 gr. 2 de ce corps traités par 1 gr. 2 de permanganate en présence de 4 c.c. d'eau et de 8 c.c. d'ammoniaque, ont permis d'obtenir 11 gr. 69 d'urée pour 100 gr. de pipérazine par chauffage de la liqueur d'oxydation avec du NH_4Cl .

Avant chauffage, la liqueur ne renfermait que 2,05 d'urée pour 100.

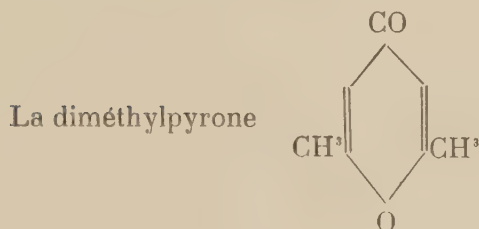
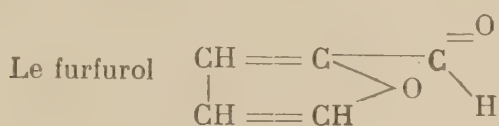
Volume total de liqueur 25 c.c.

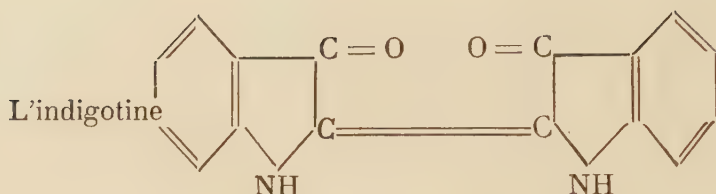
$\text{CO (NH - CH} \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{O)}^2$ pour 2 cm ³		Urée pour 100 grammes de pipérazine hydratée	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
0.0023	0.0131	2.05	11.69

De la liqueur d'oxydation nous avons isolé l'acide cyanique sous forme de cyanate d'argent.

Réaction du cobalticyanate de potasse +

Réaction de l'oxyurée +





se sont aussi montrés bons agents de synthèse de l'acide cyanique, l'oxydation de ces corps étant aisée.

Les rendements ont été de 7 gr. 5, 12 gr. 5 et 13 gr. 42 d'urée pour 100 gr. de corps mis en expérience. Nos conditions expérimentales et résultats sont les suivants :

Furfurol. — 0 cc. 2, H²O 5 cc., NH³ 8 cm³, MNO⁴K 2 gr. 5.

Témoin : traces.

Expérience : 7 gr. 5 d'urée pour 100 gr. de furfurol.

Diméthylpyrone. — 0 gr. 1, H²O 4 cc., NH³ 6 cm³, MNO⁴K 2 gr.

Témoin : traces.

Expérience : 12,5 d'urée pour 100 gr. de diméthylpyrone.

Indigotine. — 0 gr. 1, H²O 0, NH³ 5 cm³, MNO⁴K 1 gr.

Témoin : 5,42 { d'urée pour 100 gr.

Expérience : 13,42 { d'indigotine.

CHAPITRE VIII

OXYDATION PERMANGANIQUE AMMONIACALE DE QUELQUES ALCALOÏDES

Nous nous sommes proposés de réaliser la synthèse de l'acide cyanique à partir de quelques alcaloïdes. Sans pouvoir suivre le mode de décomposition très complexe des alcaloïdes pour arriver à la carbimide, nous avons pensé pouvoir obtenir un résultat positif étant donné que cette classe de corps offre à l'oxydation toute une série de points d'attaque

tels que des liaisons éthyléniques $\text{>C}=\text{C}<$

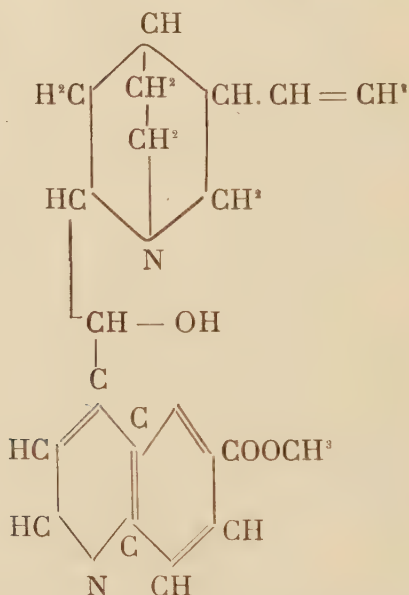
le radical carbinol $\text{>C}<\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$

le groupe méthyl-imide = N-CH_3 .

Le permanganate de potassium attaquant surtout les doubles liaisons entre les carbones doit aisément disloquer la molécule.

Synthèse de l'acide cyanique à partir de la quinine

La quinine (0 gr. 05)



Oxydée par 0 gr. 7 de permanganate en présence de 6 cm³ d'ammoniaque concentrée donne 15 c.c. d'une liqueur sur laquelle on dose l'acide cyanique par sa transformation en urée et forme le cyanate d'argent sur lequel on effectuera les réactions microchimiques.

Volume de liqueur 15 c.c.

$\text{CO} - (\text{NH} - \text{CH} \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{O})^2$ pour 2 cm ³		Urée pour 100 grammes de quinine	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
traces	0.0046	traces	9.85

La réaction du cobalticyanate de potassium effectuée sur le sel d'argent a été très nette.

Synthèse de l'acide cyanique à partir de la morphine

La morphine est excessivement oxydable ; déjà en solution alcaline elle est oxydable par l'air ; de même que par l'acide nitrique, le permanganate de potassium et le ferri-cyanure de potassium.

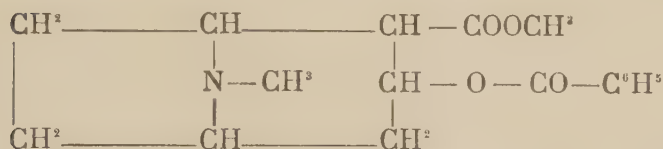
Traitant 0 gr. 05 de chlorhydrate de morphine par 1 gr. 5 de permanganate de potasse en présence de 6 cm³ d'ammoniaque concentrée, nous avons pu obtenir 14,28 % d'acide cyanique exprimé en urée.

Volume de liqueur 20 cc.

$\text{CO (NH — CH} \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{O)}^2$		Urée pour 100 grammes de morphine	
avant chauffage	après chauffage	avant chauffage	après chauffage
traces	0.005	traces	14.28

L'acide cyanique a été isolé à l'état de sel d'argent qui a servi à réaliser les réactions spécifiques habituelles.

Synthèse de l'acide cyanique à partir de la cocaïne



Le chlorhydrate de cocaïne nous a encore permis d'obtenir la carbimide avec de bons rendements, 8 gr. 14 d'urée pour 100 gr. de cocaïne (chlorhydrate), et d'effectuer la réaction du cobalticyanate de potasse sur le sel d'argent de l'acide cyanique.

TROISIÈME PARTIE

**L'acide cyanique
formé dans nos oxydations
dérive-t-il de l'urée?**

1. — L'ACIDE CYANIQUE PEUT, DANS CERTAINES CONDITIONS, DÉRIVER DE L'URÉE

Haller (1) a montré que l'urée peut passer à l'état d'acide cyanique par chauffage avec la potasse en solution dans l'alcool absolu à 100°.

Walker et Hambly (2) ont aussi obtenu la carbimide en traitant simplement l'urée par l'eau bouillante.

Peut-on penser que l'acide cyanique, formé dans nos oxydations, dérive de l'urée sous l'action de la potasse libérée par le permanganate ?

2. — DANS LES CONDITIONS DE NOS EXPÉRIENCES, L'ACIDE CYANIQUE FORMÉ NE DÉRIVE POINT DE L'URÉE

Il était intéressant au point de vue mode de formation de l'acide cyanique et mode de formation de l'urée, de chercher à transformer l'urée en acide cyanique dans les conditions de nos expériences, c'est-à-dire à froid et sous l'influence de l'oxydation permanganique ammoniacale.

Pour étudier cette transformation éventuelle de la carbimide en carbimide nous avons adopté la méthode suivante :

(1) A. HALLER, Comptes rendus, t. 102, 1886, p. 975.

(2) WALKER et HAMBLY, A Chem. Soc., t. 67, p. 747.

Avec une liqueur d'urée contenant 10 gr. d'urée par litre on prépare les trois solutions suivantes :

SOLUTION A : 10 c.c. de liqueur d'urée + 10 c.c. d'ammoniaque concentrée + 0 gr. 1 de poudre de cuivre.

Cette solution recevra 0 gr. 5 de permanganate finement pulvérisé en une ou plusieurs fois. Après oxydation, le volume du filtrat et des eaux de lavage sera amené à 30 cc.

SOLUTION B : 10 c.c. de liqueur d'urée + 10 c.c. d'ammoniaque concentrée + 0 gr. 18 environ de potasse caustique pure (quantité de potasse libérée par 0 gr. 5 de permanganate) + 10 c.c. d'eau.

SOLUTION C : 10 c.c. de liqueur d'urée + 10 c.c. d'ammoniaque concentrée + 10 c.c. d'eau.

Le dosage de l'urée dans la solution C donnera la quantité U_c d'urée mise en expérience.

Soient U_B la quantité d'urée dosée dans la solution B et U_A celle dosée dans la solution A. Ces dosages sont faits dans les mêmes conditions, c'est-à-dire après le même temps d'abandon pour les trois solutions.

Si la différence $U_c - U_B$ est supérieure aux erreurs d'expérience c'est qu'une partie de l'urée de la solution B a pu être transformée en acide cyanique sous l'influence de la potasse caustique.

Si la différence $U_c - U_A$ est elle-même supérieure aux erreurs d'expériences, il faudra en conclure que l'urée a subi l'influence de l'oxydation ou bien simplement l'influence de la potasse libérée par le permanganate. Cette action de la potasse sera admise ou rejetée suivant les résultats de l'expérience B.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

SOLUTION C : 10 c.c. d'urée (10 gr. par litre) + 10 c.c. NH_3 concentrée + 10 c.c. d'eau.

Le xanthidrol méthylique est introduit après quatre heures d'abandon et la xanthylurée formée recueillie le lendemain.

	trouvé	théorie
Poids de xanthylurée	0.700	0.700

SOLUTION B : 10 c.c. solution d'urée (10 gr. par litre) + 10 c.c. NH_3 concentrée + 10 c.c. d'eau + 0 gr. 18 environ de KOH caustique.

Le xanthidrol méthylique est introduit après quatre heures d'abandon et la xanthylurée formée recueillie le lendemain.

	trouvé	théorie
Poids de xanthylurée	0.6998	0.700

SOLUTION A : 10 c.c. solution d'urée (10 gr. par litre) + 10 c.c. NH_3 concentrée + 0 gr. 1 poudre de cuivre + 0 gr. 5 de MNO_4K .

Oxydation très difficile. Pas d'échauffement appréciable. Essorage après quatre heures de contact. Introduction du xanthidrol méthylique et filtration le lendemain comme dans les deux premières expériences.

Poids de xanthylurée	trouvé	théorie
Première expérience	0.6744	} 0.700
Deuxième expérience	0.6884	

Une troisième expérience a été faite à une température de 30-35°.

	trouvé	théorie
Poids de xanthylurée	0.680	0.700

Nous voyons donc que l'urée *est un corps très difficile à oxyder*. En nous plaçant dans les conditions dans lesquelles nous avons effectué toutes nos recherches au cours de ce travail, nous ne sommes parvenus à démolir que des quantités peu importantes d'urée.

Encore faut-il remarquer qu'une partie de la légère perte constatée en urée doit certainement provenir des manipulations effectuées sur la solution d'urée soumise à l'oxydation (essorage, transvasement, etc.). Nous pouvons donc dire que *pratiquement*, dans nos *conditions expérimentales*, nous ne sommes guère parvenus à transformer l'urée en acide cyanique.

Dans ces conditions, il ne nous est pas possible d'admettre que l'acide cyanique formé au cours de nos oxydations, loin de précéder la formation d'urée, en dérive au contraire sous l'action de la potasse libérée par le permanganate.

Du reste, s'il en était ainsi, il faudrait admettre que la transformation



soit intégrale, puisque dans la plupart de nos liqueurs d'oxydation nous ne trouvons pas trace d'urée avant chauffage avec NH^4Cl .

**Tableaux récapitulatifs des rendements
en urée et en acide cyanique
obtenus par oxydation ammoniacale
des principes carbonés**

SUBSTANCES	Urée et acide cyanique pour 100 grammes de matière				Réaction colorée effectuée sur le cyanate d'argent obtenu par la méthode de R. Fosse du	
	avant chauffage		après chauffage		Cobalto-cyanate	de l'Oxyurée
	Urée	Acide cyanique	Urée	Acide cyanique		
CARBONE						
Carbone + Cu	0	0	1.14	0.81	+	+
(Charbon de sucre)						
Carbone pur + Cu	0	0	1	0.71	+	+
CARBURES D'HYDROGÈNE						
Ethylène.	traces	traces	2.74	1.96	++	++
Acétylène.	traces	traces	3.69	2.64	++	++
Benzine + Cu	0	0	traces		+	+
Naphtalène + Cu.	0	0	1.82	1.30		
Anthracène + Cu.	0	0	1.12	0.80		
Cyclohexane + Cu	0	0	traces			
Diméthylcyclohexane + Cu.	0	0	0.91	0.65		
Cyclohexène + Cu	0	0	1.71	1.22	+	+
Méthylcyclohexène + Cu.	0	0	1.93	1.38	++	++
Pinène α.	traces	traces	5.35	3.83	++	++
DÉRIVÉS HALOGÈNES						
Iodure de Méthyle	0	0	5.21	3.73	++	++
Iodure d'Ethyle.	0	0	2.92	2.09	++	++
Chloroforme	0	0	0.85	0.60		
Chloroforme + Cu	0	0	2.8	2	+	+

SUBSTANCES	Urée et acide cyanique pour 100 grammes de matière				Réaction colorée effectuée sur le cyanate d'argent obtenu par la méthode de M. R. Fosse du	
	avant chauffage		après chauffage			
	Urée	Acide cyanique	Urée	Acide cyanique	Cobalti- cyanate	de l'Oxyurée
ALCOOL						
Méthanol et $\text{SO}^4(\text{NH}^4)_2$			20.78	14.89	»	»
Méthanol.	traces	traces	2.64	1.88	+	+
Ethanol	0	0	0.85	0.60	»	»
Ethanol et CO^3Cu	0	0	4.1	2.93	+	+
Ethanol et Cu.	0	0	8.31	5.95	+	+
Buthanol et Cu.	0	0	3.25	2.32	+	+
PHÉNOLS						
Phénol.	traces	traces	10.4	7.45	+	+
Phénol.	1.2	0.86	21.34	15.29	+	+
O. Crésol.	0	0	6.25	4.47	»	»
Naphtol A	0	0	6.78	4.85	+	+
Naphtol B	0	0	10.57	7.57	+	+
Pyrocatechine	2.14	1.53	12.14	8.70	+	+
Résorcine	0.85	0.60	10.07	7.21	+	+

SUBSTANCES	Urée et acide cyanique pour 100 grammes de matière				Réaction colorée effectuée sur le cyanate d'argent obtenu par la méthode de M. R. FOSSE du	
	avant chauffage		après chauffage		Cobalti- cyanate	de l'Oxyurée
	Urée	Acide cyanique	Urée	Acide cyanique		
ALDÉHYDES						
Méthanal et NH ⁴ Cl.			140	100.33	+	+
Ethanal	traces	traces	5.96	4.27	+	+
Propanal.	traces	traces	3.37	2.41	+	+
Propanal et Cu.	traces	traces	9.78	7	+	+
Butanal normal.	0	0	2.6	1.86	»	»
ACÉTONES						
Propanone	0	0	3.57	2.55	+	+
Propanone.	0	0	4.5	3.22	+	+
Acéthophénone.	traces	traces	14	10.03	+	+
Acéthophénone et Cu.	traces	traces	15.21	10.90	+	+
Cyclohexanone.	0	0	2	1.43		
Cyclohexanone et Cu.	0	0	3.1	2.22	+	+

SUBSTANCES	Urée et acide cyanique pour 100 grammes de matière				Réaction colorée effectuée sur le cyanate d'argent obtenu par la méthode de M. R. FOSSE du	
	avant chauffage		après chauffage		Cabalti- cyanate	de l'Oxyurée
	Urée	Acide cyanique	Urée	Acide cyanique		
ACIDES MONOBASIQUES						
Acide acétique			traces			
Acide propionique	0	0	0.27	0.19		
Acide propionique et Cu. . . .	0	0	0.45	0.32		
Acide valériannique	0	0	0.28	0.20		
Acide valériannique et Cu . . .	0	0	1.05	0.75		
Acide cinnamique.	0	0	0.35	0.25		
Acide cinnamique et Cu. . . .	0	0	1.96	1.40		
ACIDES BIBASIQUES						
Acide malonique	0	0	0.53	0.37		
Acide malonique et Cu	0	0	2.85	2.04		
Acide succinique	0	0	traces	traces		
Acide succinique et Cu	0	0	1.4	1		

SUBSTANCES	Urée et acide cyanique pour 100 grammes de matière				Réaction colorée effectuée sur le cyanate d'argent obtenu par la méthode de M. R. Fosse du	
	avant chauffage		après chauffage		Cobalti- cyanate	de l'Oxyurée
	Urée	Acide - cyanique	Urée	Acide cyanique		
ACIDES ALCOOLS						
Acide glycolique	traces	traces	4.85	3.47	+	+
Lactate de zinc	0	0	5.98	4.28	+	+
Acide tartrique	0	0	1.25	0.89		
Acide tartrique et cuivre . . .	0	0	11.8	8.45	+	+
ACIDES PHÉNOLS						
Acide salicylique	0.71	0.50	11.57	8.29	+	+
Acide para-oxybenzoïque . . .	0	0	19.9	14.26	+	+
Acide salicylique et Cn . . .	1.39	0.99	20.35	14.58	+	+
AMINES						
Méthylamine.	0	0	44.51	31.89	+	+
Diméthylamine.	0	0	47.9	34.32	+	+
Ethylamine.	0	0	4.66	3.33	+	+
Aniline.	1.8	1.29	15.36	11	+	+
Aniline et Cuivre.	2.85	2.04	28	20.06	+	+
m. Phénylène-diamine . . .	traces	traces	27.4	19.63	+	+

SUBSTANCES	Urée et acide cyanique pour 100 grammes de matière				Réaction colorée effectuée sur le cyanate d'argent obtenu par la méthode de M. R. Fosse du	
	avant chauffage		après chauffage		Cobalti- cyanate	de l'Oxyurée
	Urée	Acide cyanique	Urée	Acide cyanique		
	MONOAMIDES					
Formiamide et SO ⁴ (NH ⁴) ² . .	0	0	26	18.63		
Formiamide	traces	traces	18.75	13.43	+	+
Acétamide	0	0	1.14	0.81		
Acétamide et Cu	0	0	2.32	1.66		
	DIAMIDES					
Oxamide	0	0	4.28	3.06		
Oxamide et Cu	0	0	12.67	9.08	+	+
Malonamide	traces	traces	51.78	37.10		
Malonamide et Cu	0	0	67.14	48.11	+	+
Succinamide	0	0	0.62	0.44		
Succinamide et Cu	traces	traces	1.85	1.32		

SUBSTANCES	Urée et acide cyanique pour 100 grammes de matière				Réaction colorée effectuée sur le cyanate d'argent obtenu par la méthode de M. R. Fosse du	
	avant chauffage		après chauffage			
	Urée	Acide cyanique	Urée	Acide cyanique	Cobalti- cyanate	de l'Oxyuré
NITRILES						
Acétonitrile	0	0	6.14	4.40	+	+
Propionitrile et Cu	0.17	0.12	2.25	1.61		
Benzonitrile et Cu	traces	traces	0.77	0.55	+	+
Benzylitrile	traces	traces	41.78	29.94		
CARBYLAMINES						
Méthylcarbylamine.	traces	traces	48.21	34.55	+	+

SUBSTANCES	Urée et acide cyanique pour 100 grammes de matière				Réaction colorée effectuée sur le cyanate d'argent obtenu par la méthode de M. R. Fosse du	
	avant chauffage		après chauffage			
	Urée	Acide cyanique	Urée	Acide cyanique	Cobalti- cyanate	de l'Oxyurée
COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES						
Furfurol	traces	traces	7.5	5.37	+	—
Pyrrol	traces	traces	13.39	9.59	+	+
Diméthylpyrone	traces	traces	12.50	8.95	+	—
Pyridine et Cuivre	0	0	1	0.71		
Pyéridine	traces	traces	6.69	4.79	+	+
Pipérazine hydratée	2.05	1.46	11.69	8.37	+	+
Indigotine	5.42	3.88	13.42	9.61	+	+
ALCALOIDES						
Chlorhydrate de Quinine	traces	traces	9.85	7.05	+	—
Chlorhydrate de Morphine	traces	traces	14.28	10.23	+	+
Chlorhydrate de Cocaïne	0	0	8.14	5.83	+	—

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

1. — L'acide cyanique peut être dosé quantitativement par transformation de son sel d'ammonium, en urée, sous l'influence des facteurs temps, température et *ammoniacale*.

Lorsque l'isomérisation du cyanate d'ammonium en urée est réalisée en milieu aqueux, la transformation *n'est jamais complète*. Elle est *intégrale* lorsqu'on opère en solution ammoniacale.

Il suffit dans ces conditions de chauffer la solution de cyanate d'ammonium pendant *10 à 15 minutes* à la température de 90° .

Cette méthode permet de déterminer rapidement et d'une façon rigoureuse le titre en acide cyanique d'un cyanate commercial.

2. — Les différents auteurs (Gorup, Besanez, Hofmeister, Halsey, Eppinger) qui ont tenté la transformation des composés organiques en acide cyanique sous l'influence de l'oxydation ammoniacale ont tous conclu à sa non-formation. *Il était ainsi admis dans la littérature chimique qu'on ne pouvait faire d'acide cyanique par oxydation des principes carbonés.*

3. — M. R. Fosse a montré que l'oxydation des matières protéiques, des acides aminés, de la glycérine, des hydrates de carbone, du glucose, du lévulose, du saccharose, de l'aldéhyde formique engendrait l'acide cyanique avec des rendements souvent remarquables.

4. — M. R. Fosse et nous-même avons montré qu'un grand nombre de fonctions organiques permettait de réaliser la synthèse de l'acide cyanique.

5. — Continuant l'étude méthodique de ces oxydations, nous avons établi que la synthèse de la carbimide pouvait être réalisée à partir de principes carbonés appartenant aux fonctions suivantes :

Carbone pur.
Carbures d'hydrogène.
Dérivés halogénés.
Fonction alcool.
Fonction phénol.
Fonction aldéhyde.
Fonction acétone.
Fonction acide.
Fonctions acide alcool et acide phénol.
Fonction amine.
Fonction amide.
Fonction nitrile.
Fonction carbylamine.
Composés hétérocycliques.
Alcaloïdes.

66 synthèses de l'acide cyanique ont ainsi été réalisées.

Parmi ces synthèses, il est intéressant de remarquer que nombre d'entre elles ont été faites aux dépens de corps **ne renfermant pas d'azote**, l'azote ayant été introduit dans la molécule par l'intermédiaire de l'ammoniaque.

Dans la synthèse de l'acide cyanique aux dépens des corps azotés, la présence de l'ammoniaque n'est pas indispensable, elle facilite cependant la réaction en provoquant la décomposition du permanganate.

Nous avons montré que la pyridine, corps cité dans la littérature chimique comme l'un des plus résistants à l'action des oxydants, subit l'attaque du noyau et se transforme partiellement en acide cyanique.

Le carbone lui-même *rigoureusement privé de toute trace de combinaisons hydrogénées* subit aussi la transformation en carbimide. L'identification de celle-ci a été faite par tous

les moyens dont nous disposons, transformation en urée, réactions du cobalticyanate de potasse et de l'oxyurée effectuées sur son sel d'argent.

6. — *Dans l'oxydation permanganique ammoniacale des composés organiques, l'acide cyanique formé dans nos conditions expérimentales, ne dérive point de l'urée.*

7. — Pour comparer entre eux les rendements en acide cyanique produit par oxydation, nous allons les représenter graphiquement.

L'examen de ce tableau nous montre que :

A. — Le corps qui présente l'aptitude la plus remarquable à engendrer l'acide cyanique est **L'ALDÉHYDE FORMIQUE**.

Rendement 140 %. Aucun des nombreux corps étudiés n'atteint à beaucoup près ce chiffre. Il constitue donc pour nous un excellent terme de comparaison.

B. — Les corps étudiés qui permettent de passer facilement avec de hauts rendements à l'acide cyanique sont :

a) **Les phénols.**

Les phénols et par suite les acides-phénols sont des corps à partir desquels on réalise facilement la synthèse de la carbimide.

b) **Les amines et les corps se transformant facilement en amines.**

Les amines et les corps pouvant se transformer en amines constituent des principes carbonés permettant de passer aisément à l'acide cyanique. C'est ainsi que les dérivés halogénés, malgré leur insolubilité qui rend malaisée leur

oxydation, permettent néanmoins de passer facilement à l'acide isocyanique, par suite de leur transformation classique en amines sous l'influence de l'ammoniaque.

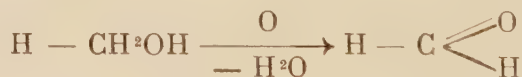
b) Les corps pouvant se transformer directement ou indirectement en aldéhyde formique.

L'éthylène et l'acétylène, carbures les plus aptes parmi les autres à engendrer l'acide cyanique ont été tous deux transformés par voie sèche en aldéhyde formique, le premier, l'éthylène par Schützenberger en 1879, le second, l'acétylène par Wolkow.

Parmi les dérivés halogénés étudiés, c'est l'iodure de méthyle qui fournit les plus hauts rendements en carbimide, et nous pouvons expliquer sa transformation en aldéhyde formique par la relation

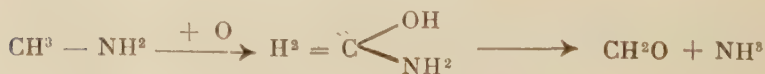


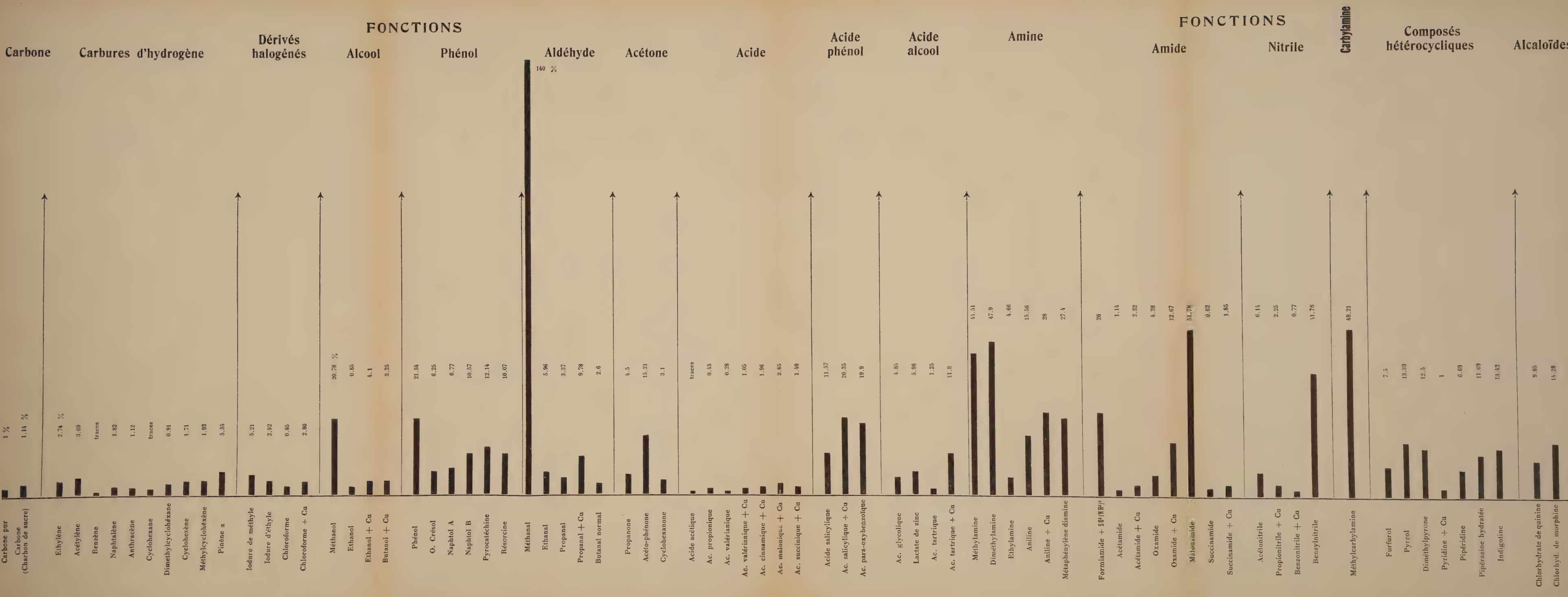
Parmi les alcools, c'est le méthanol qui fournit 20,78 % d'acide cyanique (exprimé en urée) parce que nous avons la réaction classique

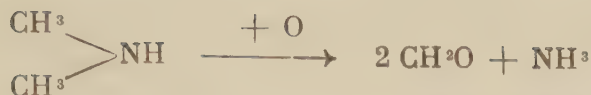


Les amines présentent, ainsi que nous l'avons dit, une aptitude toute particulière à se transformer en acide cyanique.

Mais notre graphique montre, que parmi ces corps, ce sont la *méthylamine* et la *diméthylamine* qui donnent les résultats les plus intéressants, et ces résultats s'expliquent encore par la formation d'aldéhyde formique

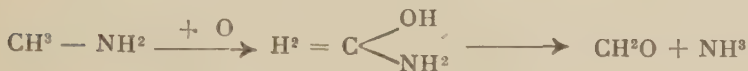
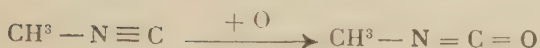






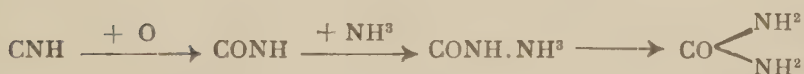
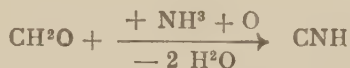
L'oxydation de la méthylcarbylamine qui donne 48,21 % d'acide cyanique, conduit aussi à l'aldéhyde formique.

Nous pouvons en effet admettre les réactions suivantes :



8. — Cette interprétation des résultats expérimentaux montre que l'aldéhyde formique ne doit pas être considérée comme un *simple terme de comparaison* mais comme un *stade* d'un processus d'oxydation des matières organiques.

Ces résultats s'accordent donc avec le mécanisme de la formation artificielle de l'urée par oxydation des dérivés du carbone, naturels ou artificiels, représenté par M. R. Fosse, par le schéma



=====

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9

PREMIÈRE PARTIE

Analyse qualitative et quantitative de l'acide cyanique

CHAPITRE PREMIER

Analyse qualitative de l'acide cyanique

CARACTÉRISATION DE L'ACIDE CYANIQUE.....	15
1. Par la réaction du cobalticyanate de potasse.....	15
2. Par la réaction de l'oxyurée.....	17
3. Par sa transformation en urée et sa mise en évidence par la méthode de M. R. Fosse.....	17

CHAPITRE II

Analyse quantitative de l'acide cyanique

La réaction de Woehler et la réaction de M. R. Fosse.....	20
La réaction de Woehler n'est pas intégrale sous l'influence des deux facteurs température et temps.....	21
La réaction de Woehler est intégrale sous l'influence d'un troisième facteur, l'ammoniaque.....	21
Application. — Méthode de détermination de l'acide cyanique pur contenu dans un cyanate commercial.....	23
Influence des trois facteurs, température, temps et ammoniaque sur l'isomérisation du cyanate d'ammonium.....	25
Retard apporté par l'ammoniaque à la condensation du xanthidrol et de l'urée.....	28

DEUXIÈME PARTIE

**Oxydation ammoniacale des composés organiques
Synthèses de l'acide cyanique**

Pages

CHAPITRE PREMIER

Procédé d'oxydation ammoniacale des substances organiques

Réactifs employés et mode opératoire.....	33
Identification et dosage de l'acide cyanique dans la liqueur d'oxydation.	34
a) Formation du cyanate d'argent.....	34
b) Les anciens procédés de purification du cyanate d'argent..	34
c) Le procédé de purification de M. R. Fosse.....	34
d) Formation de l'urée aux dépens du cyanate d'argent.....	34
e) Réactions colorées du cobalticyanate de potasse et de l'oxyurée effectuées sur le cyanate d'argent.....	35
f) Formation de l'urée aux dépens du cyanate alcalin contenu dans la liqueur d'oxydation.....	35

CHAPITRE II

Synthèse de l'acide cyanique à partir du carbone

Synthèse de l'acide cyanique à partir du carbone (charbon de sucre)	37
Même synthèse à partir du carbone purifié par l'action du chlore à température élevée.....	39

CHAPITRE III

Transformation des carbures d'hydrogène en acide cyanique**A. — CARBURES ALIPHATIQUES**

Synthèse de l'acide cyanique :	
à partir de l'éthylène	41
à partir de l'acétylène	42

B. — CARBURES AROMATIQUES

Oxydation ammoniacale de la benzine.....	43
Synthèses de l'acide cyanique à partir du naphthalène et de l'anthracène	44

C. — CARBURES CYCLANIQUES ET CYCLÉNIQUES

Oxydation du cyclohexane, du diméthylcyclohexane 1.3, du cyclohexène, du méthylcyclohexène.....	45
Tableau des résultats expérimentaux.....	47

D. — CARBURES TERPÉNIQUES

Synthèse de l'acide cyanique à partir de l' α pinène.....	48
--	----

CHAPITRE IV

Pages

Aptitude des dérivés halogénés à engendrer l'acide cyanique

Synthèse de l'acide cyanique à partir de l'iodure de méthyle.....	50
Oxydation de l'iodure d'éthyle.....	52
Formation de l'acide cyanique aux dépens du chlorforme.....	53

CHAPITRE V

**Synthèses de l'acide cyanique par oxydation ammoniacale
des fonctions oxygénées****FONCTION ALCOOL**

Synthèse de l'acide cyanique aux dépens du méthanol.....	55
Oxydation par le procédé habituel.....	55
Oxydation en présence du sulfate d'ammonium.....	56
Oxydation de l'éthanol et du butanol. Rendements en acide cyanique	57

FONCTION PHÉNOL

Oxydation du phénol, O. crésol, naphтол A, naphтол B, pyroca- téchine, résorcine	58
Résultats expérimentaux.....	58

FONCTION ALDÉHYDE

L'aldéhyde formique présente une aptitude particulière à engen- drer l'acide cyanique.....	59
Expérience de M. R. Fosse.....	59
Comment nous isolons le cyanate d'argent.....	59
Rendements en acide cyanique obtenus par oxydation de l'éthanal, du propanal, du butanal.....	60

FONCTION ACÉTONE

Etude de l'oxydation de l'acétone, de la benzophénone et de la cyclohexanone	61
---	----

FONCTION ACIDE

Oxydation de quelques acides monobasiques	62
Oxydation de quelques acides bibasiques	63

FONCTION ACIDE ALCOOL ET FONCTION ACIDE PHÉNOL

La présence de la fonction alcool ou de la fonction phénol dans la molécule d'acide favorise la transformation en acide cyanique	63
Résultats expérimentaux obtenus avec l'acide glycolique, le lactate de zinc, acide tartrique avec ou sans cuivre, acide p. oxybenzoïque, acide salicylique avec ou sans cuivre.....	64

CHAPITRE VI

Pages

**Synthèses de l'acide cyanique par oxydation des fonctions azotées
en présence ou en l'absence d'ammoniaque**

FONCTION AMINE

La transformation de la méthylamine et de l'éthylamine en formol et en éthanal par W. Traube et Schönewald.....	65
Transformation en acide cyanique de la méthylamine.....	66
de la diméthylamine.....	67
L'oxydation de la méthylamine sans ammoniaque conduit aussi à l'acide cyanique.....	68
Du rôle de l'ammoniaque dans l'oxydation des amines précédem- ment étudiées.....	69
Résultats obtenus en oxydant l'éthylamine, l'aniline, le méta- phénylènediamine	70

FONCTION AMIDE

Transformation de la formiamide en acide cyanique.....	70
Oxydation de l'acétamide.....	71
Synthèse de l'acide cyanique à partir de l'oxamide.....	71
a) La réaction de Hoffmann	72
b) La réaction de Williamson	72
Oxydation de la malonamide et de la succinamide.....	74

FONCTION NITRILE..... 74*FONCTION CARBYLAMINE*..... 74

CHAPITRE VII

Aptitude des composés hétérocycliques à engendrer la carbimide

Oxydation du pyrrol.....	76
Dans nos conditions expérimentales d'oxydation il est possible de procéder à l'ouverture du noyau pyridique. Synthèse de l'acide cyanique	77
Transformation de la pipéridine en carbimide par oxydation ammo- niacale	79
Oxydation ammoniacale de la pipérazine.....	80
Résultats expérimentaux relatifs au furfurol, à la diméthylpyrone et à l'indigotine.....	82

CHAPITRE VIII

Oxydation permanganique ammoniacale de quelques alcaloïdes**SYNTHÈSES DE L'ACIDE CYANIQUE :**

à partir de la quinine	84
à partir de la morphine	85
à partir de la cocaïne	85

TROISIÈME PARTIE

**L'acide cyanique formé dans nos oxydations
dérive-t-il de l'urée ?**

	Pages
1. L'acide cyanique peut, dans certaines conditions, dériver de l'urée. Expériences de Haller, de Walker et Hambly.....	89
2. Dans les conditions de nos expériences l'acide cyanique ne dérive point de l'urée.....	89

**Tableaux récapitulatifs des rendements en urée et en acide cyanique
obtenus par oxydation ammoniacale des principes carbonés.** 94 à 101

CONCLUSIONS

1. L'acide cyanique peut être dosé quantitativement par transfor- mation de son sel d'ammonium en urée sous l'influence des facteurs température, temps et ammoniacque. Déduction d'une méthode rapide et précise de dosage de l'acide cyanique dans un cyanate commercial.....	105
2. Avant les travaux de M. R. Fosse, la synthèse de l'acide cyanique était considérée comme irréalisable.....	105
3. Les différentes fonctions ayant permis de passer à la carbimide..	106
4. Nous avons pu procéder à l'ouverture du noyau pyridique.....	106
5. Le carbone privé de toute trace de combinaisons hydrogénées nous a permis de réaliser la synthèse de l'acide cyanique.....	106
6. L'acide cyanique ne dérive point de l'urée mais en est le terme précurseur	107
7. Graphiques permettant de comparer tous les résultats obtenus....	108
8. Comparaison des résultats.....	107
9. Déduction d'un processus de formation de la carbimide.....	109

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La Biréfringence électrique des liquides.

Vu et approuvé :

Paris, le 12 Juillet 1929.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLÉTY.

